

Diss. Nr. 3964

# Elektronische Eigenschaften von $\gamma$ -Messing

---

Abhandlung  
zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften  
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

vorgelegt von

ANTON MENTH

dipl. Phys. ETH  
geboren am 27. 7. 1939  
von Solothurn

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. G. Busch, Referent  
Prof. Dr. W. Baltensperger, Korreferent

Druck: Konrad Tritsch, Graphischer Großbetrieb, Würzburg  
1967

# Elektronische Eigenschaften von $\gamma$ -Messing

A. MENTH

Laboratorium für Festkörperphysik  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Eingegangen am 22. März 1967

$\gamma$ -Messing ist eine intermetallische Phase des Legierungssystems Cu-Zn mit einem Existenzbereich von 58 bis 69 At% Zink. Untersucht wurden als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur die elektrische Leitfähigkeit, die absolute differentielle Thermospannung, der Hall-Effekt, die magnetische Widerstandsänderung in hohen Feldern und die magnetische Suszeptibilität. Die Transportgrößen zeigen alle eine oszillatorische Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die absolute differentielle Thermospannung oszilliert um Null, wobei die Nullstellen mit den Extrema (zwischen 62 und 67 At% Zink) der anderen Transportgrößen zusammenfallen. Die magnetische Suszeptibilität nimmt sehr stark mit der Zusammensetzung zu und weist bei 67 At% Zink ein Maximum von  $-53 \cdot 10^{-6}$  (cgs/Grammatom) auf.

Zur Diskussion der Resultate wurden das Bänderschema des leeren Gitters konstruiert und das Modell von JONES erweitert.

Lorsque le pourcentage atomique du Zn est compris entre 58 et 69%, les alliages Cu-Zn cristallisent dans la phase  $\gamma$  appelée communément "phase  $\gamma$  du laiton". Nous avons étudié, en fonction de la température et de la concentration, la conductivité électrique, les tensions thermoélectriques absolues, l'effet Hall, la variation en champ magnétique de la résistivité et la susceptibilité magnétique. Les phénomènes de transport présentent une dépendance oscillatoire lorsque la concentration varie: la tension thermoélectrique absolue oscille autour de zéro, et s'annule en des points qui correspondent aux extrema des autres phénomènes de transport, pour des concentrations comprises entre 62 et 67% de zinc.

La susceptibilité magnétique croît fortement avec la teneur en zinc et présente un maximum de  $-53 \cdot 10^{-6}$  (unités cgs/atome-gramme) dans les alliages à 67% zinc.

Nous discutons les résultats sur la base du schéma de bandes du réseau vide, et avons précisé le modèle de JONES.

The intermetallic phase of the alloy system Cu-Zn, defined in the region of 58—69 at% zinc, is called  $\gamma$ -brass. We have measured the electric conductivity, the Seebeck coefficient, the Hall constant, the magnetoresistance in high fields and the magnetic susceptibility of this alloy as a function of composition and temperature. We have found an oscillatory behaviour of the transport coefficients as a function of composition. The Seebeck coefficient shows oscillations around zero. The three zeros coincide with the maxima and minima (between 62 and 67 at% zinc) of the other transport coefficients. The magnetic susceptibility increases rapidly with increasing zinc concentration up to the maximum of  $-53 \cdot 10^{-6}$  (cgs/gramm-atom) at 67 at% zinc.

For the discussion of the results the band scheme of the empty lattice and the model of JONES have been extended.

## A. Einleitung

Die intermetallische Phase des Legierungssystems Kupfer-Zink mit einem Existenzbereich von 58 bis 69 At% Zink wird als  $\gamma$ -Messing bezeichnet (vgl. Fig. 1).  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  (61,6 At% Zn) stellt ein ausgeprägtes Beispiel für die Hume-Rothery-Regel [1, 2] dar. Die Anzahl der Valenzelektronen verhält sich zur Anzahl der Atome wie  $21/13 = 1,616$ .  $\gamma$ -Messing kristallisiert kubisch raumzentriert. Das

Energie  $E = 4,75$  in Einheiten von  $(\hbar^2/2m)(2\pi/a)^2$ . Insbesondere ist der numerische Wert von  $b$  mit Vorsicht zu betrachten, da für den Term  $\chi_{L2}$  in der Suszeptibilität ohne weiteres nur ein Teil der Ladungsträger  $\Delta n_A$  beitragen könnte.

$\chi_{L3}$  ist einer neuen Sorte Ladungsträger zuzuschreiben, die erst an der Stelle auftritt, wo die gemessene Suszeptibilität von dem extrapolierten  $\chi_{L2}$ -Term abweicht. Die Tatsache, daß  $\chi_{L3}$  keine Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte entsprechend einem der beiden Terme in Formel (27) zeigt, ist nicht überraschend. Der Fehler von  $\chi_{L3}$  ist sehr groß, da die Suszeptibilität mehrere Male aufgeteilt wurde und da der Bereich zur exakten Bestimmung einer Gesetzmäßigkeit zu klein ist. Die lineare Extrapolation von  $\chi_{L2}$  nach höheren Konzentrationswerten ist eine weitgehend unbegründete Annahme. Ein Vergleich mit ADAMS [13] zeigt, daß die Zunahme der Suszeptibilität schwächer wird mit zunehmender Besetzung des oberen Bandes. Die Existenz von  $\chi_{L3}$ , wenn auch nicht genau in der angegebenen Form, ist durch die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität erwiesen. Die Möglichkeit, daß paramagnetische Zusatzterme auftreten können, sowohl in  $\chi_n^a$  als auch in  $\chi_n^b$ , wurde bereits von BOWERS und YAFET [41, 42] besprochen.

Die schwache Temperaturabhängigkeit für Temperaturen tiefer als  $400^\circ\text{K}$  ist vermutlich in  $\chi_{L1}$  ( $\chi_n^a$ ) enthalten. Die stärkere Temperaturabhängigkeit für höhere Temperaturen tritt ebenfalls im elektrischen Widerstand und der absoluten differentiellen Thermospannung auf. Sie ist sicher auf die Temperaturabhängigkeit der Dichten bestimmter Ladungsträgersorten zurückzuführen. Für kleine Zink-Konzentrationen (unterhalb  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ) werden sehr wahrscheinlich Ladungsträger vom Term  $\chi_{L1}$  in den Term  $\chi_{L2}$  und für größere Zink-Konzentrationen von  $\chi_{L2}$  in  $\chi_{L3}$  thermisch angeregt.

Solange keine Möglichkeit besteht, einzelne Parameter in der Suszeptibilitätsformel aus anderen Messungen zu gewinnen, kann keine quantitative Interpretation der magnetischen Suszeptibilität von  $\gamma$ -Messing gegeben werden. Es ist aber zu hoffen, daß in dieser Diskussion die Gründe für die anomal große diamagnetische Suszeptibilität gefunden wurden.

### III. Zusammenfassung

In diesem Unterabschnitt werden die ausgeprägtesten Ergebnisse der Diskussion zusammengefaßt, um einige allgemeine Eigenschaften von  $\gamma$ -Messing hervorzuheben.

Die Suszeptibilität der Ladungsträger von  $\gamma$ -Messing ist über den ganzen Existenzbereich der Phase negativ. Vergleicht man diese Tatsache mit den magnetischen Daten der  $B$ -Metalle (BUSCH und YUAN [44]), so sieht man, daß fast alle  $B$ -Metalle eine positive Suszeptibilität der Ladungsträger besitzen. Ein Sonderfall ist Zink, das unterhalb Zimmertemperatur eine negative Suszeptibilität der Ladungsträger aufweist. Zink zeigt in diesem Bereich ebenfalls eine stark temperaturabhängige Suszeptibilität, die auf den Halbmetallcharakter von Zink zurückzuführen ist.  $\gamma$ -Messing weist ebenfalls eine relativ starke Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität, allerdings bei Temperaturen höher als  $400^\circ\text{K}$ , auf.

Die starke lineare Zunahme der negativen Suszeptibilität in Funktion der Zusammensetzung wird auf das Vorhandensein zweier nahe beieinander liegender Bänder und der damit verbundenen hochfrequenten Interbandterme zurückgeführt. Man fordert also eine Energielücke im Bereich der Fermi-Grenzenergie, die

aber nach unserem Interpretationsversuch nicht unbedingt am Jones-Zonenrand, sondern am Rand einer Brillouin-Zone auftreten kann. Vergleicht man die Zunahme der Suszeptibilität mit den Resultaten von ADAMS und ZITTER [14], so erhält man bei einer Verschiebung der Fermi-Grenzenergie von 0,2 eV durch Zulegen von Zink eine Energielücke von der Größenordnung 1/10 eV.

Eine weitere interessante Erscheinung ist die relativ große Temperaturabhängigkeit der untersuchten Größen bei hohen Temperaturen. Insbesondere ist es möglich, das Verhalten in Funktion der Zusammensetzung bei konstanter Temperatur mit einer Probe bestimmter Zusammensetzung durch Temperaturänderungen (ähnlich wie für InAs und InSb, aber nicht so ausgeprägt, vgl. BUSCH et al. [38]) nachzubilden. Aufgrund dieser Beobachtung wurde daher die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichten in den einzelnen Bändern postuliert.

Alle diese Eigenschaften passen gut zum Bild eines *Halbmetalls*. In einem Halbmetall ist die Energielücke oder die Überlappungsenergie vergleichbar mit der thermischen Energie  $k_B T$  der Ladungsträger. Durch kleine Änderungen der Elektronenkonzentration (Änderung in der Zusammensetzung) oder der Temperatur sind somit starke Effekte, die für die Bänderstruktur charakteristisch sind, zu erwarten. Vor allem die Empfindlichkeit in bezug auf Änderungen der Temperatur zeichnet ein Halbmetall gegenüber einem Metall aus. Man darf also aufgrund der vorangehenden Diskussion schließen, daß  $\gamma$ -Messing ein *Halbmetall* ist. Diese Möglichkeit ist mit dem Energiebandschema (Fig. 12) ohne weiteres zu vereinbaren. In Abschnitt D.I. wurde bereits beschrieben, wie sich das Bandschema unter der Wirkung eines Einteilchenpotentials verändert. Die exakte Rechnung kann ohne weiteres ergeben, daß in (1 0 0)-Richtung das Band zwischen den Werten  $E = 3$  und  $(6\hbar^2/2m)(2\pi/a)^2$  gegen hohe Energien abgeschlossen ist. Der Anteil  $\Delta_1$  vermischt sich mit denjenigen des Bandes mit  $E = 4 - 9(\hbar^2/2m)(2\pi/a)^2$ . Die Zustände  $\Delta_5$  kreuzen mit gleichnamigen anderer tieferliegender Bänder und vermischen somit ebenfalls. Verschiebt sich zusätzlich das Band mit der irreduziblen Darstellung  $\Delta'_2$  durch das Einteilchenpotential so nach unten, daß der Endpunkt in (0, 0, 0) in die Nähe der Fermi-Grenzenergie zu liegen kommt, dann erhält man eine Trennung der besetzten und unbesetzten Zustände. Dabei sind aber Überlappungen von der Größe der thermischen Energie ohne weiteres erlaubt. In den anderen Richtungen im  $k$ -Raum ist die Situation einfacher, da nur gleichnamige Zustände kreuzen und daher Energielücken im Bereich der Fermi-Grenzenergie auftreten.

## F. Schlußbemerkungen

Die Meßergebnisse erlauben keine quantitative Bestimmung von Bandparametern, wie die Ladungsträgerdichten, die Beweglichkeiten, die effektiven Massen usw. Für solche Auskünfte fehlt das richtige Experiment. Dabei ist zu beachten, daß möglicherweise kurze Relaxationszeiten es verunmöglichen, spezifische Auskünfte aus anderen Messungen zu erhalten.

Die Transportgrößen lassen sich gut auf der Basis des Modells von JONES [8] diskutieren. Der Versuch von JONES [7], die magnetische Suszeptibilität aufgrund der Landau-Peierls-Theorie zu erklären, erwies sich als nicht richtig. Die Suszeptibilität zeigt als Funktion der Zusammensetzung kein  $n^{1/3}$ -Gesetz. Moderne Theorien der magnetischen Suszeptibilität von Ladungsträgern in einem periodischen