In Metallen sind die Ladungsträger frei beweglich. Man bezeichnet sie als *itinerant* und den mit ihnen assoziierten Magnetismus als *itineranten Magnetismus*. Deshalb kann der Magnetismus in Metallen nicht nur durch lokalisierte Momente verursacht werden, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, sondern auch an diese freien Ladungsträger gebunden sein. Dabei können wieder Dia- oder Paramagnetismus auftreten, das soll der Gegenstand dieses Kapitels sein. In der Beschreibung des Magnetismus in Metallen kommt man ziemlich weit, wenn man das sehr einfache Modell freier Elektronen als Ausgangspunkt wählt. Wir werden den Landau-Diamagnetismus, den Pauli-Paramagnetismus und den Bandmagnetismus zumindest im Ansatz verstehen können. In Metallen tritt auch Magnetismus auf, der durch die *Wechselwirkung* von lokalisierten magnetischen Momenten (z.B. durch magnetische Verunreinigungen) und den freien Ladungsträgern hervorgerufen wird. Dies soll jedoch später besprochen werden.

/4
74
76
77
77
79
82
82
82
84
85
85
85
86
•

5.1 Modell des freien Elektronengases

Wir wiederholen zunächst die wichtigsten Grundzüge des Modells des 3-dimensionalen freien Elektronengases. Man vernachlässigt in diesem Modell das periodische Gitterpotenzial.

5.1.1 Dispersionsrelation und Zustandsdichte

Wir kennen die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}_0 \psi = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi$$
(5.1)

des freien Elektrons und wissen, dass die Eigenfunktionen ψ ebene Wellen der Form

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$
(5.2)

mit Wellenvektor \mathbf{k} sind. Der Vorfaktor ergibt sich aus der Normierungsbedingung, wenn man sich das Elektron in einen Kasten mit Volumen V eingeschlossen denkt. Für die Energieeigenwerte erhält man

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}.$$
 (5.3)

Die Elektronen füllen alle Zustände bis an die Fermi-Kante auf, also bis zum Fermi-Wellenvektor k_F.

Für die Analyse des (Para-)Magnetismus in Metallen benötigen wir die elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante. Die Zustandsdichte ist in Metallen das Äquivalent zu den Energieniveaus in Atomen und Ionen. Man überlegt sie sich im Modell des freien Elektronengases wie folgt: Wenn man sich die elektronischen Zustände als Punkte im **k**-Raum vorstellt, haben diese den Abstand $2\pi/L$, wobei $V = L^3$ das Probenvolumen ist. Flächen konstanter Energie im **k**-Raum sind dann gerade Kugeloberflächen. Eine infinitesimal dünne Kugeloberfläche mit Radius *k* besitzt das Volumen $4\pi k^2 dk$. Um die Anzahl der Zustände zu berechnen, müssen wir nun noch durch das **k**-Raumvolumen teilen, das ein Zustand einnimmt. Dieses beträgt gerade $(2\pi/L)^3$. Da in jedem Zustand zwei Elektronen sein können, benötigen wir noch den Faktor 2 (Pauli-Prinzip).

Wir können daher für die Anzahl der Zustände bis zum Maximalimpuls k schreiben

$$N = 2 \cdot \frac{\frac{4\pi}{3}k^3}{(2\pi/L)^3} = \frac{Vk^3}{3\pi^2}.$$
 (5.4)

Erhöht man nun k um dk, so ändert sich die Anzahl Zustände um dN, und es gilt in erster Näherung

$$dN = \frac{Vk^2}{\pi^2} dk \equiv g(E) dE .$$
 (5.5)

An dieser Stelle wird die Zustandsdichte g(E) eingeführt. Sie bezeichnet die Anzahl Zustände pro Energieintervall dE.



Bild 5.1: Elektronische Zustände sind im k-Raum um den Betrag $2\pi/L$ getrennt. Jeder Zustand ist doppelt besetzt und nimmt das Volumen $V_k = (2\pi/L)^3$ ein.

Mit $E = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$, wobei *m* die Elektronenmasse bezeichnet, kann man *dk* durch *dE* ersetzen:

$$dk = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE \tag{5.6}$$

Damit folgt für die Zustandsdichte als Funktion der Energie

$$g(E)dE = \frac{Vk^2}{2\pi^2\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}}dE, \qquad (5.7)$$

also

 $g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \propto \sqrt{E} \,. \tag{5.8}$

Die Zustandsdichte ist also proportional zur Wurzel aus der Energie.¹ Für T = 0 ergibt sich die Gesamtzahl der Elektronen im Volumen V als das Intergral über g(E) bis zur Fermi-Energie E_F

$$N = \int_{0}^{E_{\rm F}} g(E) dE = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE_{\rm F}}{\hbar^2}\right)^{3/2} \propto E_{\rm F}^{3/2}.$$
 (5.9)

Für die Fermi-Energie bei T = 0 erhält man durch Umformung

$$E_{\rm F} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$
(5.10)

und für den Fermi-Wellenvektor k_F

$$k_{\rm F} = \sqrt{\frac{2mE_{\rm F}}{\hbar^2}} = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}.$$
 (5.11)

Je größer also die Ladungsträgerdichte N/V ist, desto höher liegt das Fermi-Niveau E_F . Man beachte, dass *m* im Nenner steht. Wie drücken nun g(E) mit Hilfe von E_F aus

$$g(E) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_{\rm F}} \sqrt{\frac{E}{E_{\rm F}}}.$$
 (5.12)

Damit erhält man für die Zustandsdichte $g(E_F)$ an der Fermi-Kante

$$g(E_{\rm F}) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_{\rm F}} = \frac{mk_{\rm F}}{(\pi\hbar)^2} V.$$
 (5.13)

Die letzte Umformung zeigt, dass $g(E_F) \propto m$. Die entscheidende Physik spielt sich an der Fermi-Kante ab. Deshalb ist es wichtig, was mit der Zustandsdichte passiert, wenn sich die Masse der beteiligten Teilchen ändert. Diese ist nämlich nicht immer gleich der Masse des freien Elektrons, sondern kann sich aufgrund von Bandstruktur- und Korrelationseffekten stark ändern. Man spricht auch von einer Renormalisierung der Elektronenmasse (effektive Masse m*).

¹ Dies gilt in 3 Dimensionen. Bei niedrigeren Dimensionen ist der Zusammenhang anders.

Wenn man die Gitterperiodizität mit einbezieht (fast freies Elektronengas, Bild 5.2), dann ändert sich an dem bisher Entwickelten nur etwas, wenn die beteiligten Wellenvektoren k nahe beim Gittervektor des reziproken Gitters liegen. Dies resultiert darin, dass sich an der Brillouin-Zonengrenze in der Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$ Lücken öffnen, verbotene Bänder, in denen Energielücke in der Dispersionsrelation für freie Elektronen. keine Zustände existieren dürfen.



Bisher hatten wir T = 0 angenommen. Bei endlichen Temperaturen ändert sich die Zustandsdichte natürlich nicht, aber die Besetzung der Zustände ändert sich. Es existiert kein scharfer Wechsel zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen an der Fermi-Kante, der Übergang wird durch die Fermi-Verteilung

$$f(E,T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right) + 1}$$
(5.14)

verbreitert, wobei µ das chemische Potenzial ist. µ ist definiert als die Energie, bei der die Fermi-Verteilung gleich 1/2 ist, und hängt daher von der Temperatur ab. Die Fermi-Funktion beruht physikalisch auf dem Pauli-Verbot, dass sich zwei Elektronen nicht in einem Zustand befinden dürfen, der durch die gleichen Quantenzahlen charakterisiert ist. Für $E - \mu \gg kT$ geht die Fermi-Verteilung in die Maxwell-Boltzmann-Verteilung über. Die Fermi-Energie E_F ist definiert als die Energie des höchsten besetzten Energieniveaus. Man erhält sie durch folgende Gleichung:

$$\int_{0}^{E_{\rm F}} f(E,0) g(E) dE = N.$$
(5.15)

Für T = 0 ergibt sich sofort $\mu = E_F$. Bei endlichen Temperaturen ergibt sich nach nicht ganz so schneller Rechnung

$$\mu = E_{\rm F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_{\rm F}} \right)^2 + O \left(\frac{kT}{E_{\rm F}} \right)^4 \right].$$
(5.16)

Für die meisten Metalle ist die Fermi-Funktion für Temperaturen unterhalb ihres Schmelzpunktes recht nah am Stufenverhalten, weil ihre Fermi-Temperatur bei mehreren Zehntausend Kelvin liegt, so dass wir uns im Grenzfall $T \rightarrow 0$ befinden. Zumindest in Metallen sind also μ und E_F fast identisch, es sind aber zwei verschiedene Größen.

In Bild 5.3 ist die Fermi-Verteilung für verschiedene Temperaturen skizziert. Die Zustandsdichte ist proportional zu \sqrt{E} und wird durch die Fermi-Verteilung abgeschnitten und verbreitert. Die Fermifläche eines Festkörpers ist definiert als die Punkte im k-Raum, deren Energie gleich dem chemischen Potenzial ist. Liegen diese Punkte in einer Energielücke, so hat man keine Fermifläche. Ein solches Material wird halbleitend bzw. isolierend sein. Ein Metall hat dagegen eine wohl definierte Fermifläche.



Man kann übrigens auch so exotische Systeme wie einen Neutronenstern (Pulsar) mit dem Modell des freien, hier Neutronengases beschreiben. Da wir nun Neutronen haben, ist die Masse der beteiligten Teilchen tausendfach schwerer. Außerdem ist die Dichte des Sterns um mehr als zehn Größenordnungen höher als in normaler Materie, wie in einem Kern eben. Dies führt dazu, dass die Fermi-Energie etwa 5 Größenordnungen größer ist ($T_F \approx 10^9$ K, die Temperatur des Sterns beträgt allerdings "nur" 10⁶ K). Das Moment der Neutronen führt nun dazu, dass Neutronensterne die Objekte in unserem Universum sind, die das größte Magnetfeld besitzen. Während die Erde nur 5·10⁻⁵ T (¹/₂ Gauß) aufweist, die Sonne gerade mal 10⁻⁴ T, kommt ein Neutronenstern auf bis zu stolze 10⁸ T. Da würde man gerne mal Experimente machen...



Bild 5.3: Fermi-Verteilung f(E,T) für eine Temperatur nahe bei Null ($kT = 0.001\mu$, blau) und für endliche Temperaturen ($kT = 0.05\mu$, rot). Die Zustandsdichte g(E) ist proportional zu $E^{1/2}$ (schwarz gestrichelt). Die Funktion g(E) f(E,T) gibt die besetzten Zustände wieder (grün schraffiert). Die Energie E ist in Einheiten des chemischen Potentials μ angegeben.

5.2 Landau-Diamagnetismus

Für ein Elektron im Magnetfeld gilt ein gegenüber Abschnitt 5.1.1 modifizierter Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2}_{\text{Landau-Diamagnetismus}} \pm \underbrace{\mu_{\text{B}}B}_{\text{Pauli-Paramagnetismus}}.$$
(5.17)

Diesen Hamiltonoperator kennen wir bereits aus Kapitel 3. Allerdings hatten wir das Magnetfeld dort als Störung zum ungestörten System des gebundenen Elektrons des Wasserstoffatoms angesehen, was uns zum Langevin-(Larmor-)Diamagnetismus und zum Langevin-Paramagnetismus geführt hat. Nun legen wir als ungestörtes System das freie Elektronengas aus Kapitel 5.1 zugrunde. Dann führt der letzte Term von (5.17) zum Pauli-Paramagnetismus, den wir in Abschnitt 5.3 behandeln wollen. Hier interessieren wir uns zunächst für den ersten Term, der für den Landau-Diamagnetismus verantwortlich ist.

5.2.1 Landau-Röhren

Die Spins der Elektronen sind verantwortlich für den Pauli-Paramagnetismus. Doch was passiert mit der orbitalen Bewegung? Wir wissen aus der klassischen Mechanik, dass die Bewegungsgleichungen in diesem Fall die Energie und die Komponente des Wellenvektors in Feldrichtung enthalten. Im semiklassischen Bild erhält man als Lösung, dass sich die Elektronen auf Bahnen konstanter Energie senkrecht zur Magnetfeldrichtung bewegen. Im Falle des freien Elektronengases sind diese Bahnen geschlossene Kreise. Abhängig von der Struktur der Fermifläche und der Richtung des Magnetfelds erhält man allerdings wesentlich komplexere Bahnen, die auch nicht einmal geschlossen sein müssen.

Wir legen nun ein Magnetfeld $\mathbf{B} = (0/0/B)$ in z-Richtung an. Für das Vektorpotenzial A wählen wir die Coulomb-Eichung divA = 0, so dass p mit A vertauscht, und setzen $\mathbf{A} = (0/Bx/0)$.² Man sieht sofort, dass rot $\mathbf{A} = \mathbf{B}$.

² Natürlich könnte man auch die Eichung $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}$ verwenden, die resultierenden Energieeigenwerte sind unabhängig von der gewählten Eichung, nur die verwendeten Wellenfunktionen wären andere.

Der Hamilton-Operator lautet dann

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + 2p_y eBx + e^2 B^2 x^2) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + (p_y + eBx)^2 + p_z^2)$$
(5.18)

Hier wurde benutzt, dass x und p_y vertauschen. Es ist klar, dass das Magnetfeld in z-Richtung keine Änderung herbeiführt im Vergleich zum Fall ohne Magnetfeld. Da die y- und z-Komponenten des Ortsoperators nicht vorkommen, werden die Wellenfunktionen in diesen Richtungen ebene Wellen bleiben. Um das Eigenwertproblem zu lösen, wählen wir daher den Ansatz

$$\psi(x, y, z) = e^{ik_z z} e^{ik_y y} \psi_x(x)$$
(5.19)

und setzen ihn in die Eigenwertgleichung ein.

$$\frac{1}{2m}\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y} + eBx\right)^2 - \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)e^{ik_z z} e^{ik_y y}\psi_x(x) = E e^{ik_z z} e^{ik_y y}\psi_x(x)$$
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2m}(\hbar k_y + eBx)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}\right)\psi_x(x) = E \psi_x(x)$$

Mit den Substitutionen

$$\omega_c \equiv \frac{eB}{m} \quad \text{und} \quad x_0 \equiv -\frac{\hbar k_y}{m\omega_c},$$
(5.20)

wobei ω_c die Zyklotronfrequenz bezeichnet, erhalten wir

$$\left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega_c^2(x - x_0)^2}_{\text{harmonischer Oszillator}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}}_{\text{ebeneWelle}}\right)\psi_x(x) = E\psi_x(x).$$
(5.21)

Diese Eigenwertgleichung beschreibt eine ebene Welle in z-Richtung, sowie die Bewegung eines harmonischen Oszillators in x-Richtung. Da wir den eindimensionalen Oszillator kennen, können wir die Energieeigenwerte

$$E_n^{\text{Landau}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \quad (5.22)$$

sofort hinschreiben. Wir haben also eine Wellenfunktion, die ein Produkt ebener Wellen in y- Bild 5.4: Ohne Magnetfeld sind die elektronischen Zustände im lenfunktion eines harmonischen Oszillators. Die Auszeichnung der x-Richtung liegt natürlich an der Wahl unserer Eichung. x_0 kann man



und z-Richtung ist und in x-Richtung die Wel- k-Raum diskret und um den Betrag $2\pi/L$ getrennt (links). Im Magnetfeld kondensieren die k-Vektoren auf den Landau-Röhren parallel zur Feldrichtung (rechts).

als Zentrum der Bewegung auffassen, das von ky abhängt. Wie auch immer man die Eichung wählt, das entscheidende Resultat ist, dass das Magnetfeld die Ausbildung freier ebener Wellen nur noch in Feldrichtung zulässt und die Bewegung in der Ebene senkrecht dazu eingeschränkt und quantisiert wird (Bild 5.4).

Um uns dies zu veranschaulichen, wollen wir die Energieerhaltung bei B = 0 betrachten.

$$\frac{\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}}{m} = \frac{\ln dau Quantisierung}{\left(n + \frac{1}{2}\right)} \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}}$$
(5.23)

Daraus erhalten wir

$$\frac{k_x^2 + k_y^2}{\hbar} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{2m\omega_c}{\hbar}.$$
(5.24)

Durch das Anschalten eines Magnetfeldes werden also die Komponenten der Wellenvektoren in der Ebene senkrecht zum Feld neu quantisiert und liegen nun auf Zylinderoberflächen im k-Raum, den sogenannten Landau-Röhren (Bild 5.5).

Wir wollen zum Schluss dieses Abschnitts die Besetzung der Landau-Niveaus innerhalb der k_{xy} -Ebene ausrechnen. Dazu betrachten wir die Fläche zwischen zwei Niveaus:

$$\pi \left(k_x^2 + k_y^2 \right)_{n+1} - \pi \left(k_x^2 + k_y^2 \right)_n = \frac{2m\pi\omega_c}{\hbar}.$$
 (5.25)

Unabhängig von *n* sind also alle Zwischenflächen gleich groß. Wir wissen weiterhin, dass vor dem Einschalten des Magnetfeldes jeder Zustand in der k_{xy} -Ebene eine Fläche von $(2\pi/L)^2$ eingenommen hat. Diese Zustände müssen beim Einschalten des Magnetfelds auf den Landau-Röhren kondensieren. Damit ergibt sich für die Besetzung (bzw. *Entartung*) *g* der Landau-Niveaus in der k_{xy} -Ebene





Bild 5.5: Landau-Röhren im k-Raum. Die Fermi-Energie $E_{\rm F}$ ist rot eingezeichnet.³

$$g = \frac{2m\pi\omega_{\rm c}/\hbar}{(2\pi/L)^2} = \frac{mL^2\omega_{\rm c}}{2\pi\hbar}.$$
 (5.26)

5.2.2 Landau-Suszeptibilität

Wir können nun verstehen, wie der Landau-Diamagnetismus entsteht. Durch das Einschalten des äußeren Felds *B* erhält man eine Reihe von quantisierten Landau-Niveaus, was bei einer weiteren Erhöhung von *B* zu einer Energieänderung des Systems führt. Aus der Thermodynamik wissen wir, dass eine durch ein Magnetfeld herbeigeführte Änderung der Energie eines Systems eine Magnetisierung bedeutet. Dies ist der Landau-Diamagnetismus. Für verschiedene Werte von k_z erhält man auch verschiedene höchste Landau-Niveaus. Für einen festen Wert von k_z definieren wir die Energie E^{\perp} , die mit der Bewegung senkrecht zum Feld verbunden ist als

$$E^{\perp} = E_F - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$
(5.27)

^o Quelle: <u>http://buckminster.physics.sunysb.edu/intlearn/landau/landau.html</u>

Wir werden im Folgenden die mittlere Energie des freien Elektronengases ohne und mit Feld berechnen, um aus der Differenz die Magnetisierung zu bestimmen. Dazu werden wir zunächst k_z festhalten und nur die Verhältnisse innerhalb der k_{xy} -Ebene betrachten. Ohne Feld kann man für jedes k_z die elektronischen Zustände bis zum maximalen E^{\perp} auffüllen. Bei eingeschaltetem Magnetfeld ist dies nicht mehr möglich, denn wir haben ja die quantisierten Landau-Niveaus. Das höchste besetzbare Landau-Niveau nennen wir E_n^{\perp} . Wir teilen nun, wie in Bild 5.6 gezeigt, die Elektronen im Nullfeld in Blöcke ein, deren durchschnittliche Energie einem Landau-Niveau entspricht. Der oberste Block wäre dann im allgemeinen Fall nur partiell gefüllt. Um dies zu beschreiben, definieren wir den Parameter



Bild 5.6: Ohne Magnetfeld (links) werden alle blau schattierten Bereiche bis E^{\perp} aufgefüllt. Im Magnetfeld (rechts) sind nur noch diskrete Landau-Niveaus erlaubt.

$$x \equiv E^{\perp} - E_n^{\perp}, \tag{5.28}$$

der den Energieabstand zwischen Blockmitte und dem obersten Zustand misst. Wir berechnen die mittlere Energie des höchsten (nicht vollständig) besetzten Blocks. Der Block fängt bei der Energie $E_n^{\perp} - \frac{1}{2}\hbar\omega_c$ an, da $\hbar\omega_c$ der Abstand der Landau-Niveaus ist. Die Besetzungszahl *N* des obersten Blocks ergibt sich dann als

$$N = g \frac{E^{\perp} - \left(E_n^{\perp} - \frac{1}{2}\hbar\omega_c\right)}{\hbar\omega_c} = \frac{g}{2}\left(1 + \frac{2x}{\hbar\omega_c}\right)$$
(5.29)

g war ja die Entartung eines voll gefüllten Landau-Niveaus. Der Rest des ersten Ausdrucks ist das Verhältnis der gefüllten Energien zur gesamten Energiebreite des Blocks. Multipliziert man diesen Ausdruck mit der mittleren Energie, so erhalten wir die Energie U(x) des obersten Blocks zu

$$U^{B=0}(x) = N \cdot \frac{E^{\perp} + \left(E_n^{\perp} - \frac{1}{2}\hbar\omega_c\right)}{2}$$
(5.30)

Mit $E_n^{\perp} = E^{\perp} - x$ erhalten wir

$$U^{B=0}(x) = \frac{g}{2} \left(1 + \frac{2x}{\hbar\omega_c} \right) \cdot \left(E^{\perp} - \frac{x}{2} - \frac{\hbar\omega_c}{4} \right) = \frac{g}{2} \left(E^{\perp} + \frac{2E^{\perp}x}{\hbar\omega_c} - x - \frac{x^2}{\hbar\omega_c} - \frac{\hbar\omega_c}{4} \right)$$
(5.31)

Wir hatten bisher ein festes k_z gewählt. k_z kann jedoch variieren. Wir müssten daher über die gesamte Fermifläche integrieren, also alle möglichen k_z -Werte mitnehmen. Dies wollen wir so machen, dass wir zunächst einen Mittelwert über alle möglichen x-Werte bilden (entspricht einem mittleren k_z -Wert) und zu einem späteren Zeitpunkt noch mit der Zahl der Zustände in k_z -Richtung multiplizieren. Durch Mittelwertbildung erhalten wir

$$\langle U^{B=0} \rangle \equiv \frac{1}{\hbar\omega_c} \int_{-\hbar\omega_c/2}^{+\hbar\omega_c/2} U^{B=0}(x) \, dx = \frac{g}{2} \left(E^{\perp} + \frac{2E^{\perp}\langle x \rangle}{\hbar\omega_c} - \langle x \rangle - \frac{\langle x^2 \rangle}{\hbar\omega_c} - \frac{\hbar\omega_c}{4} \right) \quad (5.32)$$

Mit

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\hbar \omega_{\rm c}} \int_{-\hbar \omega_{\rm c}/2}^{+\hbar \omega_{\rm c}/2} x \, dx = 0$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\hbar \omega_{\rm c}} \int_{-\hbar \omega_{\rm c}/2}^{+\hbar \omega_{\rm c}/2} dx = \frac{\hbar^2 \omega_{\rm c}^2}{12}$$

folgt daraus

$$\langle U^{B=0} \rangle = \frac{g}{2} \left(E^{\perp} - \frac{\hbar \omega_c}{3} \right)$$
(5.33)

Schaltet man nun das Magnetfeld ein, so kondensieren alle diese Zustände im obersten Landau-Niveau mit derselben Energie E_n^{\perp} und es folgt für die Energie des obersten Blocks

$$U^{B>0}(x) = N \cdot E_n^{\perp}. \tag{5.34}$$

Analog oben erhalten wir mit $E_n^{\perp} = E^{\perp} - x$

$$U^{B>0}(x) = \frac{g}{2} \left(1 + \frac{2x}{\hbar\omega_c} \right) \cdot (E^{\perp} - x) = \frac{g}{2} \left(E^{\perp} + \frac{2E^{\perp}x}{\hbar\omega_c} - x - \frac{2x^2}{\hbar\omega_c} \right)$$
(5.35)

Für die mittlere Energie des obersten Blocks im Magnetfeld ergibt dies

$$\langle U^{B>0} \rangle = \frac{g}{2} \left(E^{\perp} - \frac{\hbar\omega_c}{6} \right)$$
(5.36)

Damit folgt für die mittlere Energiedifferenz

$$\langle \Delta U \rangle = \langle U^{B>0} \rangle - \langle U^{B=0} \rangle = \frac{g \hbar \omega_{\rm c}}{12}$$
 (5.37)

Um nun die gesamte Energiedifferenz im oberen Block mit und ohne Magnetfeld zu berechnen, müssen wir noch die Anzahl (Entartung) der Zustände in k_z -Richtung, sowie die Spin-Entartung berücksichtigen und wir erhalten

$$\Delta U(B) = \underbrace{2}^{\text{Spin-}}_{\text{entartung}} \cdot \underbrace{\frac{k_{\text{F}}}{2\pi/\text{L}}}_{\text{Entartung}} \cdot \langle \Delta U \rangle = \frac{k_{\text{F}}Lg\hbar\omega_{\text{c}}}{12\pi} = \underbrace{\frac{>0}{24\pi^{2}m}}_{\text{24}\pi^{2}m}.$$
 (5.38)

Diese Energieverschiebung ist *immer positiv*, wir haben es also mit Diamagnetismus zu tun. Damit sind wir schon fast am Ziel unserer Wünsche. Wenn wir einmal die Energieänderung kennen, die durch das Feld hervorgerufen wird, können wir die Suszeptibilität gemäß

$$\chi = -\frac{\mu_0}{V} \frac{\partial^2 \Delta U(B)}{\partial B^2}$$
(5.39)

berechnen, und wir erhalten für die diamagnetische Landau-Suszeptibilität

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{\mu_0 k_F e^2}{12\pi^2 m}.$$
 (5.40)

5.2.3 Experimentelle Konsequenzen

Wir erwähnen an dieser Stelle einen experimentell sehr wichtigen Punkt, der mit den Landau-Niveaus zusammenhängt. Wir können die Bewegung eines Elektrons auf der Fermifläche durch die Gleichung

$$\hbar \mathbf{k} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B} \tag{5.41}$$

beschreiben, wobei $\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}$ immer senkrecht zur Fermifläche verläuft. Nach einer kurzen Zeit *dt* ist die Änderung *d* $\mathbf{k} \propto \mathbf{v} \times \mathbf{B} dt$, d.h. die Änderung des Wellenvektors liegt weiterhin auf der Fermi-Fläche. Im Modell des freien Elektronengases gibt es nur geschlossene Kreisbahnen auf der Fermi-Fläche. Diese führen natürlich zum Diamagnetismus. Nehmen wir komplexere Fermi-Flächen an, so gibt es auch offene Bahnen.

Variiert man die Stärke des angelegten Magnetfelds, werden nun die Landau-Niveaus periodisch durch die Fermi-Kante wandern. Da die Physik durch die Zustandsdichte gerade an der Fermi-Kante bestimmt wird, treten drastische Effekte auf, wenn sich diese plötzlich stark ändert. Verstärkt ist der Effekt, wenn die Landau-Röhren an ausgezeichneten Stellen der Fermifläche liegen. Bei der einfachen Sphäre wäre dies eine äquatoriale Bahn. Die Oszillation von $g(E_F)$ ist natürlich mit einer Oszillation der Magnetisierung verbunden. Diesen Effekt nennt man **de Haas-van Alphen-Effekt**. Mit seiner Hilfe kann man die Fermifläche vermessen. Ein assoziierter Effekt führt zu einer Oszillation des elektrischen Transportverhaltens (**Shubnikov-de Haas-Effekt**).

Die Oszillationen treten auf als Funktion von 1/B, wie man sich leicht klar machen kann, wenn man den Abstand benachbarter Landau-Niveaus im **k**-Raum betrachtet:

$$k_x^2 + k_y^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{2eB}{\hbar} \quad \Leftrightarrow \quad n + \frac{1}{2} = \frac{m}{\hbar e} \left(E_F - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}\right) \cdot \frac{1}{B}.$$
(5.42)

In die Periode fließen die extremalen Durchmesser der Bahnen auf der Fermifläche ein.

Wie misst man eigentlich die verschiedenen Arten des Magnetismus getrennt voneinander? Eine Möglichkeit liegt in der Kernresonanzspektroskopie. Die Kernmomente sind in der Tat sensitiv auf den Spin der s-Elektronen, da diese eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben. Dort wechselwirken sie mit den Kernmomenten und führen zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz der nuklearen Momente in einem Magnetfeld. Diese Verschiebung nennt man Knight-Shift. Er tritt nur auf, wenn die Elektronen im Mittel eine endliche Magnetisierung haben. Experimentell kann man die Verschiebung messen, wenn man die unverschobene Linie kennt. Dazu muss man ein entsprechendes Metall mit einem nicht-paramagnetischen Salz vergleichen, in dem das gleiche Element steckt.

5.3 Pauli-Paramagnetismus

Legt man ein Magnetfeld an das freie Elektronengas an, so spalten die mit unterschiedlichen Spins doppelt besetzten Zustände energetisch auf (vgl. Gl. (5.17)). Das liegt daran, dass die Energie sich je nach Stellung des Spins verändert. Diese Zeeman-Aufspaltung führt zum Pauli-Paramagnetismus. Er ist ein sehr kleiner Effekt, da das Pauli-Verbot sehr viel stärker ist als die Tendenz, die Spins im Magnetfeld auszurichten.

5.3.1 Elementare Ableitung

Die beiden Spinzustände werden durch das Magnetfeld *B* energetisch um $\pm \mu_B B$ nach oben bzw. unten verschoben. Wir vernachlässigen hier den Bahndrehimpuls.

Es ergibt sich die gegenüber Abschnitt 5.1.1 modifizierte Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \pm \mu_{\rm B} B. \qquad (5.43)$$

Insbesondere folgt für die Zustandsdichte, getrennt nach Spin-↓ und Spin-↑

$$\left(\frac{g(E)}{2}\right)^{\downarrow,\uparrow} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E \pm \mu_{\rm B}B} .$$
(5.44)

(Bild 5.7). Da die beiden Spin-Bänder ein einheitliches Fermi-Niveau bilden, folgt, dass insgesamt mehr Elektronen Spin parallel zum Feld haben als antiparallel. Die Energiedifferenz zwischen den Niveaus beträgt $2\mu_B B$. Dies ist ein gegenüber der Fermi-Energie sehr kleiner Wert.⁴ Die Differenz Δn der Elektronendichten ist gegeben durch

$$\Delta n \equiv n^{\downarrow} - n^{\uparrow} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \left\{ \int_{-\mu B}^{\infty} f(E,T) \sqrt{E + \mu_{\rm B} B} \, dE - \int_{+\mu B}^{\infty} f(E,T) \sqrt{E - \mu_{\rm B} B} \, dE \right\}$$
(5.45)

Im für die meisten Metalle geltenden Grenzfall T = 0 gilt

$$\Delta n = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \int_{E_{\rm F}}^{E_{\rm F}+\mu_{\rm B}B} \sqrt{E} \, dE$$
(5.46)

Wegen $\mu_B B \ll E_F$ kann die Zustandsdichte innerhalb der Integrationsgrenzen als konstant angesehen und der Integrand durch $\sqrt{E_F}$ ersetzt werden. Indem man dann das Integral ausführt, erhält man

$$\Delta n = \underbrace{\frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E_F}}_{g(E_F)/2} \cdot 2\mu_B B = g(E_F) \cdot \mu_B B. \qquad (5.47)$$

Die Magnetisierung M errechnet sich daraus als

$$M = \mu_{\rm B} \cdot \Delta n = g(E_{\rm F}) \cdot \mu_{\rm B}^2 B, \qquad (5.48)$$

und für die Pauli-Suszeptibilität XPauli folgt

$$\chi_{\text{Pauli}} = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) = \frac{3N\mu_0 \mu_B^2}{2E_F}.$$
 (5.49)

Wir sehen, dass χ_{Pauli} temperaturunabhängig ist (also *nicht* dem Curie-Gesetz folgt), was allerdings daran liegt, dass wir T = 0 gesetzt hatten. Die Einbeziehung der thermischen "Verschmierung" verändert jedoch nicht viel, die Korrektur geht mit $(T/T_F)^2$, was in Metallen sehr klein ist⁵.

⁴ z.B. Cu: $E_{\rm F} = 7 \text{ eV}$, aber $\mu_{\rm B} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T}$

⁵ z.B. Cu: $T_{\rm F} \approx 81.000 \, {\rm K}$

Warum ist der Pauli-Paramagnetismus so klein? Dies liegt daran, dass eben wirklich nur die Elektronen um die Fermi-Kante wichtig sind. Im Unterschied dazu skalieren die Effekte des Paramagnetismus in Isolatoren mit der Anzahl der Atome, die alle ein magnetisches Moment besitzen. Das Verständnis dieses Arguments, das dramatisch auf die Mängel der klassischen Theorie des freien Elektronengases hinweist, hat historisch eine wichtige Rolle gespielt, weil es gezeigt hat, dass bei Elektronen die Fermi-Statistik ins Spiel kommt und die klassische Boltzmann-Statistik nicht zum Ziel führt. Dies war unter anderem ein Verdienst von Wolfgang Pauli.

Die Gleichung (5.49) liefert innerhalb eines Faktors 2 richtige Ergebnisse für alle Alkalimetalle. Die Abweichungen liegen an den vernachlässigten elektronischen Korrelationen.

5.3.2 Vergleich mit dem Landau-Diamagnetismus

Wir können auch die Landau-Suszeptibilität aus (5.40) auf eine ähnliche Form wie (5.49) bringen. Dazu formen wir ein wenig um und erhalten die erstaunliche Beziehung



Bild 5.7: Durch Anlegen eines Magnetfeldes *B* wird die Zustandsdichte g(E) je nach Spinrichtung um $\pm \mu_B B$ auf der Energieachse verschoben (stark übertriebene Darstellung).

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{\mu_0 k_F e^2}{12\pi^2 m} = -\frac{1}{3} \mu_0 \underbrace{\left(\frac{e\hbar}{2m}\right)^2}_{\mu_F^2} \frac{mk_F}{\frac{\pi^2 \hbar^2}{g(E_F)}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{Pauli}}.$$
 (5.50)

Es würde nun folgen, dass alle Metalle paramagnetisch sind, da der Pauli-Paramagnetismus dreimal stärker ist als der Landau-Diamagnetismus. Diese Schlussfolgerung stimmt allerdings nicht immer mit der experimentellen Beobachtung überein. Platin ist ein guter Paramagnet, aber Kupfer, Silber und Wismut sind diamagnetisch. Dies zeigt uns, dass unsere Annahmen innerhalb des freien Elektronengases etwas zu grob waren. Wir hatten bei der Herleitung von $g(E_F)$ schon darauf hingewiesen, dass g von der Elektronenmasse m abhängt. Aufgrund von Bandstruktureffekten wissen wir, dass die effektive Masse m^* sich stark von der freien Elektronenmasse unterscheiden kann. Dieser Effekt wirkt sich allerdings beim Landau- und Pauli-Magnetismus gleich aus. Bei der Ableitung der Formel für Landau hatten wir allerdings μ_B^2 in Gleichung (5.50) eingesetzt. An dieser Stelle müssen wir beim Auftreten einer effektive Masse diese mitnehmen und können μ_B nicht einfach als Konstante stehen lassen. Bei der Ableitung des Pauli-Paramagnetismus dagegen rührte das μ_B vom Elektronenspin her, wo die effektive Masse nicht eingeht. Man erhält also die modifizierte Beziehung

$$\chi_{\text{Landau}} = -\left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \frac{\chi_{\text{Pauli}}}{3}.$$
 (5.51)

Man kann damit die gesamte Suszeptibilität eines Metalls wie folgt schreiben

$$\chi_{\text{Metall}} = \chi_{\text{Pauli}} \cdot \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right].$$
 (5.52)

Wenn die effektive Masse nur genügend klein wird, kann also auch ein Metall diamagnetisch werden. Besonders stark ist dieser Effekt bei Wismut, wo $m^* \approx 10^{-2} m$. Weiterhin würde auch der Diamagnetismus der Rumpfelektronen (je mehr es von denen gibt, desto stärker ist auch dieser Effekt, er skaliert mit Z) dazu kommen, was zumeist jedoch zu vernachlässigen ist.

5.4 Band-Ferromagnetismus

Das Element Eisen besitzt ein magnetisches Moment von etwa 2.2 μ_B pro Atom. Dies ist nicht zu verstehen, wenn man davon ausgeht, dass die magnetischen Momente, wie in Kapitel 4 beschrieben, auf einzelnen Atomen lokalisiert sind. Denn dann könnte man ja höchstens einen halbzahligen Wert erhalten. Der Magnetismus in Materialien wie Eisen ist dagegen ein *Magnetismus des gesamten Leitungsbandes* (**Bandmagnetismus**), also ein itineranter Magnetismus, der auf der spinabhängigen, spontanen Aufspaltung starrer Energiebänder im Festkörper beruht.

5.4.1 Spinabhängige Zustandsdichte

Bandmagnete sind vor allen dadurch ausgezeichnet, dass dieselbe Elektronengruppe für Magnetismus und elektrische Leitfähigkeit verantwortlich ist. Bandmagnetismus kommt vor allem in den relativ schmalen *d*-Bändern der Übergangsmetalle vor. Diese *d*-Bänder können mit den breiteren *s*- oder *p*-Bändern hybridisieren. Dies resultiert in einer nicht ganzzahligen *d*-Elektronenzahl pro Gitterplatz. Allerdings schirmen die "schnelleren" *s*- oder *p*-Elektronen die weiter innen liegenden *d*-Elektronen in gewisser Weise ab. Damit ist das Auftreten von Bandmagnetismus umso wahrscheinlicher, je mehr *d*-Elektronen und je weniger *s*- oder *p*-Elektronen das Element besitzt. Im Periodensystem steigt die Anzahl der *d*-Elektronen von links nach rechts und nimmt die Gesamtelektronenzahl (Abschirmung) von oben nach unten zu. Qualitativ können wir also verstehen, warum sich die Band-Ferromagnete in der rechten oberen Ecke des Periodensystems befinden. Tatsächlich sind dies bei 300 K nur Fe, Co und Ni.

In Bild 5.8 ist die Zustandsdichte, getrennt für beide Spinrichtungen, für die metallischen Ferromagneten Fe, Co und Ni gezeigt. Man sieht, dass die beiden spinabhängigen Energiebänder im Wesentlichen gleich aussehen, aber gegeneinander verschoben sind. Im Englischen spricht man von einem *rigid band behavior*. Die Fermikante (gestrichelt) liegt knapp oberhalb der *d*-Zustände, bei E_F liegen hauptsächlich *s*-artige Elektronen vor. An der Fermikante überwiegen Ladungsträger mit einer bestimmten Spinrichtung (Fe: Spin \uparrow , Co, Ni: Spin \downarrow). Man spricht von einer Spinpolarisation an der Fermikante.



Bild 5.8: Spinabhängige Zustandsdichten der 3*d*-Übergangsmetalle Fe, Co und Ni (grün: Spin \uparrow , rot: \downarrow).⁶

5.4.2 Stoner-Kriterium

Wir nehmen jetzt den Begriff Molekularfeld vorweg, den wir später genauer behandeln wollen. Unter Molekularfeld wollen wir das gemittelte Feld verstehen, das ein herausgegriffenes Elektron spürt und das von allen anderen Elektronen produziert wird (*mean field*, gemitteltes Feld). Die Stärke dieses Feldes wird mittels des Parameters λ gemessen. Da Pauli-Paramagnetismus existiert, wird dieses Feld zu einer Polarisation und Magnetisierung *M* des Elektronengases führen. Umgekehrt ist aber gerade die Magnetisierung die Ursache des Molekularfeldes. Dies kann man als Henne/Ei-Problem verstehen oder, etwas moderner formuliert, als *positives Feedback*.

Um dieses Argument genauer zu verstehen, fragen wir uns, ob es energetisch günstig ist, den ferromagnetischen Zustand einzunehmen. Die Frage ist: Was kostet der ferromagnetische Zustand? Die Anzahl

⁶ aus: Ziese/Thornton (Hrsg.), <u>Spin Electronics (Springer, Berlin/Heidelberg, 2001)</u>

der bewegten Elektronen beträgt gerade $g(E_F)\delta E/2$. Die Elektronen werden dabei jeweils um die Energie δE verschoben (Bild 5.9). Dabei ergibt sich eine Zunahme der kinetischen Energie um den Betrag

$$\Delta E_{\rm kin} = \frac{g(E_{\rm F})\delta E}{2} \cdot \delta E \tag{5.53}$$

Diese Energie muss gezahlt werden. Es wird aber auch eine Energie gewonnen, nämlich durch die Magnetisierung im Molekularfeld. Dabei nehmen wir an, dass jedes Elektron μ_B zur Magnetisierung beiträgt. Die spinabhängigen Elektronendichten betragen

$$n^{\downarrow,\uparrow} = \frac{1}{2} (n \pm g(E_{\rm F}) \cdot \delta E). \qquad (5.54)$$

Die Magnetisierung erhält man aus der Differenz dieser Dichten über

$$M = \mu_{\rm B} \left(n^{\downarrow} - n^{\uparrow} \right) = \mu_{\rm B} g(E_{\rm F}) \,\delta E \,. \tag{5.55}$$

Um die Änderung der potenziellen Energie zu bestimmen, bilden wir das Integral über die Magnetisierung (weil ja die Ableitung der freien Energie $\partial F/\partial B$ die Magnetisierung ergibt, also $dF = -MdB = -M\mu_0\lambda dM$).



g der giebänder für up- und down-Spins ohne äußeres Feld

Wir erhalten

$$\Delta E_{\text{pot}} = -\int_{0}^{M} M' \mu_{0} \lambda dM' = -\frac{1}{2} \mu_{0} \lambda M^{2} = -\frac{1}{2} \underbrace{\mu_{0} \mu_{B}^{2} \lambda}_{U} (g(E_{F}) \delta E)^{2}.$$
(5.56)

Als Maß für die Stärke des Molekularfelds (eben die Coulomb-Energie) wurde hier $U = \mu_0 \mu_B^2 \lambda$ eingeführt. Damit ergibt sich für die gesamte Änderung der Energie

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{pot}} + \Delta E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}g(E_{\text{F}})(\delta E)^2(1 - Ug(E_{\text{F}})). \qquad (5.57)$$

Spontaner Ferromagnetismus liegt vor, wenn der gesamte Energiegewinn $\Delta E_{tot} < 0$. Dies ist genau dann der Fall, wenn das sogenannte **Stoner-Kriterium**

$$\frac{Ug(E_{\rm F}) \ge 1}{(5.58)}$$

erfüllt ist. Interessanterweise ist dieses nicht von der Energieverschiebung δE abhängig. Bei 300 K ist dies der Fall für die ferromagnetischen Übergangsmetalle Fe, Co und Ni. Dort verschieben sich die Spin \uparrow - und Spin \downarrow -Bänder gegeneinander, um Energie zu gewinnen, was zur Ausbildung einer spontanen Magnetisierung mit einem nicht halbzahligen magnetischen Moment pro Atom führt.

5.4.3 Stoner-Verstärkung der Suszeptibilität

Selbst wenn das Stoner-Kriterium nicht erfüllt ist, führen die elektronischen Wechselwirkungen, die sich in *U* verstecken, zu einem physikalischen Effekt, der sogenannten *Stoner-Verstärkung der Suszeptibilität*. Dies kann man qualitativ leicht einsehen: Ein Material, das "fast" ein Ferromagnet ist, wird sich leichter magnetisieren lassen als ein Material, das kaum Korrelationen besitzt. Dies kann man wie folgt berechnen.



Bild 5.10: Edmund Clifton Stoner, engl. Physiker, *1899 in Esher, Surrey, †1968 in Leeds

Wir betrachten ein Material im äußeren Magnetfeld *B*. Durch die Verschiebung der Spinbänder erhält man nach (5.48) eine Magnetisierung *M*. Damit ergibt sich gegenüber (5.57) eine Änderung der Gesamtenergie im Feld *B* wie folgt

$$\Delta E_{\text{tot}} = \frac{1}{2}g(E_{\text{F}})(\delta E)^{2}(1 - Ug(E_{\text{F}})) - MB = \frac{M^{2}(1 - Ug(E_{\text{F}}))}{2\mu_{\text{B}}^{2}g(E_{\text{F}})} - MB. \qquad (5.59)$$

Dieser Zuwachs an Energie muss minimiert werden.

$$\frac{\partial \Delta E_{\text{tot}}}{\partial M} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Leftrightarrow \quad M = \mu_{\rm B}^2 g(E_{\rm F}) \frac{B}{1 - Ug(E_{\rm F})} \tag{5.60}$$

Man erhält daraus für die Suszeptibilität

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g(E_F)}{1 - Ug(E_F)} = \frac{\chi_{\text{Pauli}}}{1 - Ug(E_F)}.$$
(5.61)

Dies bedeutet, dass der Pauli-Paramagnetismus um einen Faktor $(1 - Ug(E_F))^{-1}$ verstärkt wird. Dies genau ist die **Stoner-Verstärkung**. Sie ist relevant für die Edelmetalle Platin (Pt) und Palladium (Pd), die beide knapp nicht ferromagnetisch sind.