

**1. Defecto de Schottky**

1. Un microestado se define como una configuración con  $n$  huecos entre  $N$  sitios que tendrá una energía  $E = n\varepsilon_S$ .
2. Con  $n$  fijo (porque  $E$  es fijo) tenemos  $W_S = C_N^n$  formas de distribuir  $n$  huecos entre  $N$  sitios.
3. Suponiendo  $n \gg 1$  y  $N \gg 1$ , encontramos

$$\begin{aligned} \ln C_N^n &= \ln N! - \ln n! - \ln(N - n)! \\ &\simeq N \ln N - N - (n \ln n - n) - ((N - n) \ln(N - n) - (N - n)) \end{aligned}$$

es decir

$$S \simeq k_B [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)]$$

4. La temperatura se deduce fácilmente mediante la fórmula  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$  pero como  $E = n\varepsilon_S$  así que  $\frac{1}{T} = \frac{1}{\varepsilon_S} \frac{\partial S}{\partial n}$

$$\frac{\varepsilon_S}{k_B T} = \ln \frac{N - n}{n}$$

lo que implica

$$d \equiv \frac{n}{N} = \frac{1}{e^{\varepsilon_S/k_B T} + 1}$$

En el límite  $n \ll N$ , o  $d \ll 1$ , obtenemos

$$d \simeq e^{-\varepsilon_S/k_B T}$$

5. La energía se obtiene de la siguiente forma

$$E = n\varepsilon_S = N\varepsilon_S \frac{1}{e^{\varepsilon_S/k_B T} + 1}$$

lo que nos permite obtener la capacidad calorífica

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial E}{\partial T} \\ &= N\varepsilon_S \left( -\frac{\varepsilon_S}{k_B T^2} \right) \frac{-e^{\varepsilon_S/k_B T}}{(e^{\varepsilon_S/k_B T} + 1)^2} = Nk_B \left( \frac{\varepsilon_S}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{(e^{\varepsilon_S/2k_B T} + e^{-\varepsilon_S/2k_B T})^2} \end{aligned}$$

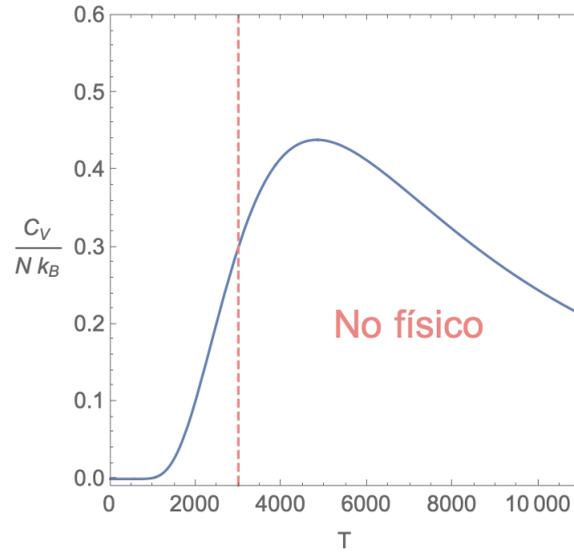
es decir

$$C_V(T) = Nk_B \frac{(\varepsilon_S/2k_B T)^2}{ch^2[\varepsilon_S/2k_B T]}, \quad \text{con } \Theta = \varepsilon_S/k_B$$

en el límite de baja temperatura  $k_B T \ll \varepsilon_S$  obtenemos

$$C_V(T) \simeq Nk_B \left( \frac{\varepsilon_S}{k_B T} \right)^2 e^{-\varepsilon_S/k_B T}$$

6. Obtenemos  $\Theta \simeq 11600$  K. Físicamente, los sólidos corresponden a temperaturas de 1000 K, por lo que estamos en el régimen  $T \ll \Theta$ , y para  $T \simeq \Theta$  la gran mayoría de los sólidos ya se han fundido, siendo el aumento de defectos precursor de la fusión.



## 2. Defecto de Frenkel

7. El microestado está definido por  $n$  huecos entre  $N$  sitios y  $n$  átomos entre  $N_i$  sitios intersticiales con energía  $E = n\varepsilon_F$
8. El número de configuraciones es  $W_F = C_N^n C_{N_i}^n$  a  $n$  fijo. El primero es el número de configuraciones para las vacantes, mientras que el segundo es el número de configuraciones para los átomos intersticiales.
9. La entropía se obtiene fácilmente

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W_F \\ &= k_B [\ln C_N^n + \ln C_{N_i}^n] \end{aligned}$$

Calculando para una combinación en el límite de grandes números, tenemos

$$\ln C_N^n \simeq N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)$$

usando el mismo cálculo para  $\ln C_{N_i}^n$ , obtenemos

$$S \simeq k_B [N \ln N + N_i \ln N_i - 2n \ln n - (N - n) \ln(N - n) - (N_i - n) \ln(N_i - n)]$$

10. La temperatura se obtiene así

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon_F} \frac{\partial S}{\partial n}$$

es decir

$$\frac{\varepsilon_F}{k_B T} = \ln \frac{(N - n)(N_i - n)}{n^2}$$

o

$$T = \frac{\varepsilon_F}{k_B \ln \left[ \frac{(N - n)(N_i - n)}{n^2} \right]}$$

11. Para  $d \ll 1$ ,  $\frac{N-n}{n} \simeq \frac{N}{n}$  y  $\frac{N_i-n}{n} \simeq \frac{N_i}{n}$

$$\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \simeq \ln \frac{N N_i}{n^2} \Leftrightarrow n^2 \simeq N N_i e^{-\varepsilon_F/k_B T}$$

Lo que implica para la densidad  $d = \frac{n}{N}$

$$d^2 \simeq \frac{N_i}{N} e^{-\varepsilon_F/k_B T}$$

Definiendo la densidad de sitios intersticiales  $d_i = N_i/N$ , obtenemos

$$d \simeq \sqrt{d_i} e^{-\Theta_F/2T}, \text{ con } \Theta_F = \frac{\varepsilon_F}{2k_B} \text{ (tenemos un factor 2)}$$