

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

Informe Científico¹

PERIODO²: 2014- 2015

Legajo N°:

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: Somoza

NOMBRES: Alberto Horacio

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: Tandil CP: 7000 Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información): asomoza@exa.unicen.edu.ar

2. TEMA DE INVESTIGACION

DEFECTOS PUNTUALES Y NANOESTRUCTURAS: SU INFLUENCIA SOBRE PROPIEDADES DE INTERÉS TECNOLÓGICO EN MATERIALES DE AVANZADA

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: Adjunto Fecha: Mayo 1992

ACTUAL: Categoría: Superior desde Diciembre 2012 (Acta de Directorio N° 1358 del 30/11/2011, Decreto del Gobernador N° 1961 del del 28 de Diciembre de 2012).

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: Instituto de Física de Materiales Tandil - IFIMAT (UNCPBA) y Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires - CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET)

Facultad: Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires - UNCPBA

Departamento: Ciencias Físicas y Ambientales

Cátedra: Física Estadística

¹ Art. 11; Inc. "e" ; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

² El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2006 deberá informar sobre la actividad del período 1-1-2004 al 31-12-2005.

Otros: Introducción a la Física del Estado Sólido

Dirección Particular: Calle: Pinto N°: 399

Localidad: Tandil CP: 7000 Tel: (0249) 4385670

Cargo que ocupa: Profesor Titular Ordinario con Dedicación Exclusa.

5. DIRECTOR DE TRABAJOS. (En el caso que corresponda)

Apellido y Nombres:

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: CP: Tel:

Dirección electrónica:

.....
Firma del Director (si corresponde)

.....
Firma del Investigador
Fecha: 24/05/.2016

6. RESUMEN DE LA LABOR QUE DESARROLLA

Palabras clave: Aleaciones; Polímeros; Óxidos; Hidruros; Defectos; Propiedades físicas y/o fisicoquímicas; Aniquilación de positrones, DFT

Mis actividades de investigación en el campo de la física de la materia condensada están orientadas al estudio de la influencia de defectos a escala atómica y/o nanométrica (tanto en el volumen como en los estratos sub-superficiales de los materiales estudiados) y de nanoestructuras sobre las propiedades físicas y/o fisicoquímicas de sistemas de interés tecnológico.

Mis principales líneas de investigación son: i) Sistemas de base metálica, tales como metales o aleaciones; ii) Sistemas poliméricos, tales como elastómeros o sistemas híbridos natural/sintético; y iii) Sistemas complejos, tales como óxidos semiconductores o hidruros de magnesio. Para llevar adelante tales investigaciones uso, fundamentalmente, la técnica nuclear espectroscopia de aniquilación de positrones (PAS). En algunos casos, y con el objeto de ayudar en la interpretación de los fenómenos/procesos/mecanismos estudiados, recorro al uso de cálculos a primeros principios de la aniquilación positrón-electrón en el marco de la teoría de la densidad funcional y usando aproximaciones PAW.

Para complementar la información PAS, y según el caso, utilizo otras técnicas convencionales tales como ensayos mecánicos, microscopía electrónica convencional y de alta resolución, calorimetría diferencial de barrido, análisis térmico diferencial, hinchamiento en solvente, difracción de rayos X, espectroscopía de Impedancia, espectroscopía Raman, etc.

7. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO.

Las actividades científicas en el período, informo las desarrollé en forma conjunta con investigadores formados o en formación que integran el Grupo Positrones "Prof. Alfredo Dupasquier" que dirijo. Los resultados obtenidos me, permitieron ampliar el conocimiento científico acerca de los sistemas estudiados.

Considero que en este período se cumplieron satisfactoriamente los objetivos oportunamente planteados como lo testimonia el listado de publicaciones efectuadas que se detalla en el presente informe. Como se desprende al observar en detalle las filiaciones de los autores en cada trabajo publicado, nuestro Grupo mantiene varias colaboraciones efectivas con investigadores de centros de investigación nacionales e internacionales de reconocido prestigio.

A continuación se brinda, con mayor grado de detalle, una descripción de las actividades de investigación en las cuales estuve directamente involucrado en el período que comprende este informe

Sistemas de base metálica

i) Aleaciones livianas

Esta línea de investigación en aleaciones livianas se centra en el estudio experimental de la cinética de precipitación en aleaciones termoestables base-Al. Al respecto, considero importante destacar que los trabajos en los cuales estoy involucrado se desarrollan en colaboración con el Prof. Ian Polmear (Emeritus Professor de la School of Physics and Materials Engineering, Monash University, Australia) quien es, en este momento, el mayor experto mundial en aleaciones livianas; y con el Dr. Roger Lumley,

cuyas actividades de investigación las realiza en un centro dedicado a la investigación industrial y científica de reconocida excelencia internacional, el CSIRO (Commonwealth Scientific & Industrial Research Organisation) de Australia.

Durante el período informado continué con el trabajo en colaboración con I.J. Polmear y con Alfredo Tolley de la División Metales del CAB acerca del estudio del efecto de agregado de Ag sobre la secuencia de precipitación en aleaciones pertenecientes al sistema ternario Al-Cu-Mg con una baja relación Cu/Mg. Combinando técnicas positrónicas con microscopía electrónica convencional y de alta resolución se obtuvieron resultados sumamente interesantes los cuales dieron lugar a la publicación de un extenso y detallado trabajo en Acta Materialia, titulado ***Influence of a Microalloying Addition of Ag on the Precipitation Kinetics of an Al-Cu-Mg Alloy With High Mg:Cu Ratio***. C. Macchi, A. Tolley, R. Giovachini, I.J. Polmear, A. Somoza, el cual considero se encuentra entre los mejores trabajos que han producido el Grupo.

ii) Metales puros

En metales puros se vienen abordando, haciendo uso de distintos esquemas de cálculo *ab-initio*, problemas tales como el proceso de aglomeración de vacancias, la determinación de las energías de formación y migración de vacancias. Se extendió el estudio a sistemas metálicos focalizándonos en la influencia de la decoración de los defectos tipo-vacancia con distintas impurezas sobre parámetros característicos tales como energías de formación y de migración, tiempo de vida del positrón, densidad en momento del par electrón-positrón que se aniquila, etc. Estos temas se desarrollan en colaboración con el Grupo del Dr. Alfredo Juan del IFISUR, Universidad Nacional de Sur, Argentina

Específicamente, en el período de trabajo reportado, se estudió la influencia del dopado con oxígeno sobre las energías de formación y migración de vacancias en uranio empobrecido. Para ello, y con el objeto de aportar información adicional a la experimental que se obtuvo en el laboratorio del Dr. Kelvin G. Lynn (*Center for Materials Research, Washington State University, USA*), se recurrió al uso de los cálculos *ab-initio* para obtener valores de la energía de formación de vacancias en muestras policristalinas de U y la influencia sobre este valor cuando dicha vacancia se decoraba con uno o más átomos de oxígeno. Este estudio dio lugar a la publicación del trabajo titulado ***Impurity migration and effects on vacancy formation enthalpy in polycrystalline depleted uranium***. K.R. Lund, K.G. Lynn, M.H. Weber, C. Macchi, A. Somoza, A. Juan, M.A. Okuniewski. *Journal of Nuclear Materials* **466** (2015) 343-350 (ISSN: 0022-3115).

Sistemas de complejos

i) Óxidos

La línea de investigación de defectos en óxidos comprende dos temáticas; por un lado, se estudian óxidos y compuestos semiconductores nanoparticulados con aplicaciones como sensores de gases y, por otro, películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones en la optoelectrónica.

En lo que respecta a los óxidos semiconductores nanoestructurados sintetizados se estudian cambios en el tipo y concentración de defectos tipo-vacancia producto de la aplicación de tratamientos térmicos bajo distintas atmósferas gaseosas. El objetivo de las investigaciones es el de buscar correlaciones entre los cambios mencionados con las propiedades eléctricas conductividad y capacitancia de estos sistemas. Esta información resulta crucial para comprender el mecanismo de conducción dominante en este tipo de materiales.

Inicialmente se estudiaron cambios en las propiedades eléctricas debido a la aplicación de diferentes grados de degradación eléctrica en varistores comerciales basados en ZnO. Los resultados obtenidos del cambio en la conductividad y de la capacitancia de las muestras fueron correlacionados con los obtenidos mediante técnicas positrónicas y con los de medidas de caracterización microestructural tales como microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX). Como resultado se obtuvo información relevante acerca del mecanismo de conducción en estos sistemas policristalinos y dieron lugar a la publicación del trabajo ***Mild degradation processes in ZnO-based varistors: the role of Zn vacancies***. M.A. Ponce, C. Macchi, F. Schipani, C.M. Aldao, A. Somoza. Phil. Mag. **95** (2015) 730-743. Es importante destacar que se comenzó con el estudio de varistores basados en el ZnO (ZnO dopados con Bi₂O₃ y Fe₂Mn₃O₈) dado que estos dispositivos (i.e., los varistores) son fabricados a partir de polvos sinterizados lo cual conduce a la producción de muestras con tamaños de grano del orden de los micrones, facilitando de este modo la interpretación de los resultados positrónicos.

En una segunda etapa, se comenzó a investigar muestras de SnO₂ preparadas a partir de una suave compactación de los polvos nanoestructurados y usando un *set-up* desarrollado en nuestro laboratorio. De este modo, fue posible detectar cambios en la estructura de defectos (tipo y concentración) en las muestras de polvos de SnO₂ puro con distinto tamaño de grano (en el rango de 50-250 nm) cuando las mismas eran sometidas a tratamientos térmicos bajo distintas atmósferas gaseosas: una oxidante y otra reductora, O₂ e H₂, respectivamente. Para este estudio, se utilizaron distintas técnicas experimentales tales como PAS, DRX y espectroscopías Raman y de impedancia. Los resultados obtenidos forman parte de manuscrito titulado: ***Vacancy-like defects in nanocrystalline SnO₂: influence of the annealing treatment under different atmospheres***. C. Macchi, M.A. Ponce, C. Aldao, A. Somoza. el cual está en una etapa avanzada de su escritura.

Esta línea de investigación se lleva a cabo en colaboración con el Grupo de Catalizadores y Superficies del INTEMA, dirigido por el Dr. Celso Aldao. Este Grupo tiene una amplia trayectoria en la preparación y caracterización de distintos materiales electrocerámicos y, particularmente, han estudiado materiales semiconductores basados en óxidos cerámicos para su aplicación como sensores de gases y varistores.

Por otra parte, en lo que respecta al estudio de óxidos transparentes con aplicaciones en la optoelectrónica, se continuó con el estudio de defectos en vidrios amorfos (a-SiO₂) con nanoaglomerados metálicos. Específicamente, se implantaron muestras de a-SiO₂ con iones de Au a una energía de 190 keV y con distintas fluencias. Posteriormente, dichas muestras fueron tratadas térmicamente con el objetivo de aglomerar los iones de Au. Dado que se trataba de estudiar defectos sub-superficiales con técnicas positrónicas se usó un haz de positrones lentos y así se obtuvieron perfiles de defectos en los *films* que permitieron analizar el daño causado por la implantación, la posterior recuperación de las películas delgadas implantadas como consecuencia de la aplicación del tratamiento térmico aplicado y se pudo, además, estudiar el proceso de aglomeración de los iones de Au. Los resultados obtenidos dieron lugar a la publicación del trabajo: ***Interstitial oxygen related defects and nanovoids in gold implanted a-Si glass depth profiled by positron annihilation spectroscopy***. L. Ravelli, C. Macchi, S. Mariazzi, P. Mazzoldi, W. Egger, C. Huginschmidt, A. Somoza, R. S. Brusa. Journal of Physics D: Applied Physics. **48** (2015) 495302:1-11. Este trabajo se desarrolló en colaboración con el Prof. Roberto Brusa, integrante del Laboratorio IdEA (*Idrogeno, Energia ed Ambiente*) del *Dipartimento di Fisica* de la *Università degli Studi di Trento* (Italia) y colegas alemanes de NEPOMUC (*Neutron induced POSitron source MUniCh*) en el reactor FRMII (Munich, Alemania).

ii) Hidruros

En lo que respecta al estudio de hidruros como **material para el almacenamiento de hidrógeno**, esta línea de investigación está dividida en dos aspectos, uno netamente experimental y otro puramente teórico.

En lo que respecta a la parte experimental, previamente se estudió el rol específico de los defectos tipo-vacancia en los cambios estructurales que se producían en películas delgadas nanoestructuradas de Mg puro y de Mg dopado con distintas concentraciones de Nb como consecuencia del ciclado con absorción-desorción de H. Sin embargo, desde el punto de vista tecnológico los compuestos sólidos aptos para el almacenamiento de hidrógeno se utilizan, fundamentalmente, en forma de polvos nanoestructurados porque, de este modo, aseguran una muy alta relación superficie-volumen y, además, son mucho más fáciles de fabricar que los *films* nanoestructurados. Por otra parte, el estudio con técnicas positrónicas de muestras masivas de MgH₂ puro nanoestructurado plantea dificultades experimentales debido a que el MgH₂ reacciona rápidamente con el oxígeno atmosférico, degradándose. Durante el período informado se ha logrado desarrollar un *set-up* que nos permite "encapsular" muestras masivas de polvos en una caja de guantes bajo atmósfera controlada para, después, poder medir las muestras masivas. Utilizando este *set-up* se obtuvieron primeros resultados del estudio de muestras de MgH₂ comercial y/o con distintos grados de molienda. Los resultados obtenidos son muy promisorios y aportan al conocimiento general de esta problemática porque son escasos, por no decir casi inexistentes, los trabajos reportados en la literatura del estudio de MgH₂ usando PAS. A la fecha no se cuenta con un cuerpo de resultados experimentales, u otros provenientes de cálculos, suficientes como para comunicarlos o publicarlos. Los estudios en *films* nanoestructurados base Mg se llevan a cabo en colaboración con el Prof. Roberto Brusa del Laboratorio IdEA (*Idrogeno, Energia ed Ambiente*) del *Dipartimento di Fisica* de la *Università degli Studi di Trento* (Italia). Por su parte, el estudio de muestras masivas se desarrolla en colaboración con la Dra. Guillermina Urretavizcaya del Centro Atómico Bariloche - CNEA.

Sistemas de base polimérica

i) Elastómeros

Las investigaciones se centran en el estudio de mezclas y compuestos de NR, SBR y caucho polibutadieno BR de uso en la industria de los neumáticos. Específicamente, se caracterizan estos compuestos vulcanizados tratando de correlacionar su estructura, en particular su volumen libre, con las propiedades mecánicas, térmicas y de transporte. Esta línea de investigación se lleva adelante en colaboración con el Dr. Ángel Marzocca, Gerente de I+D de FATE S.A. e investigador del Laboratorio de Propiedades Mecánicas de Polímeros y Materiales Compuestos de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA y y otros investigadores de esta Facultad y de la Unidad Ejecutora IFIUBA (CONICET-UBA).

En el período informado se estudió la influencia de la temperatura de vulcanización sobre la microestructura de mezclas NR/SBR con un sistema de cura compuesto de azufre y acelerante TBBS (n-t-butyl-2-benzothiazole sulfenamida), usando una formulación CV donde la relación acelerante/azufre era menor a la unidad. Las mezclas fueron preparadas por mezclado en solución y se vulcanizaron a 160°C y a 170°C que son las temperaturas de vulcanización típicas que se utilizan en la industria. La microestructura resultante fue estudiada con diferentes técnicas experimentales tales como análisis reométrico, ensayos de hinchamiento, cinética de la reacción, calorimetría diferencial de barrido y técnicas positrónicas. Los resultados obtenidos dieron lugar a la presentación de un trabajo en un congreso de difusión regional titulado: **Influencia de la temperatura de vulcanización en la cinética de cura y las propiedades micro estructurales de mezclas de caucho natural/caucho estireno butadieno preparadas por solución**. M.A. Mansilla, A.J.

Marzocca, C. Macchi, A. Somoza. Actas del Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014. 21–24 Octubre, 2014, Santa Fe, Argentina y a la publicación de un trabajo en un reconocido journal: **Influence of vulcanization temperature on the cure kinetics and on the microstructural properties in natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing** M.A. Mansilla, A.J. Marzocca, C. Macchi, A. Somoza. European Polym J. **69** (2015) 50-61.

Por otra parte, y en forma paralela, se estudiaron las propiedades estructurales, físicas y térmicas de tres isómeros del caucho polibutadieno BR vulcanizado utilizando peróxido de dicumilo (DCP) como agente de cura. Para este fin, tres compuestos de caucho polibutadieno comercial, uno con alta concentración del isómero cis, otro con concentración media del isómero cis y el tercero con alta concentración del isómero vinil fueron vulcanizados a 160°C utilizando distintas concentraciones de DCP. Los cambios estructurales producidos por el proceso de vulcanizado en los tres compuestos fueron estudiados utilizando distintas técnicas experimentales (reometría, ensayos de hinchamiento, DSC y PALS). Se analizó la evolución del volumen libre, la temperatura de transición vítrea y la fracción de polímero en el máximo grado de hinchamiento en función del contenido de DCP en la formulación de los diferentes compuestos. Además se comparó el efecto del sistema de cura (DCP o azufre/TBBS) sobre el volumen libre de los compuestos. Los resultados obtenidos de este estudio dieron lugar a la presentación de un trabajo en un congreso internacional ***Influence of the crosslinking content on the structural properties of polybutadiene rubbers with different isomeric composition***. A. L. Rodríguez Garraza, M. A. Mansilla, C. Macchi, A. J. Marzocca, A. Somoza. 17th International Conference on Positron Annihilation. Wuhan (China). Septiembre de 2015; el trabajo correspondiente se encuentra en etapa de referato en el journal Materials Science Forum. También, se envió el trabajo titulado ***Comparative study of thermal, mechanical and structural properties of polybutadiene rubber isomers vulcanized using peroxide*** a una prestigiosa revista del ambiente de los polimeristas Polymer Testing (dicho trabajo fue aceptado y publicado a principios de 2016)

ii) **Sistemas híbridos natural-sintético**

En esta línea de investigación se estudian **sistemas híbridos natural-sintético** con aplicaciones en envases, membranas o sistemas de captación y liberación de compuestos activos. En estos sistemas se estudian las propiedades mecánicas y fisicoquímicas y su relación con las características micro y nanoestructurales de los sistemas (por ejemplo, procesos de síntesis de sistemas híbridos o de las propiedades mecánicas de biopolímeros con base de aceites vegetales, etc)

Durante el período informado, se estudiaron las características micro y nanoestructurales de películas gruesas obtenidas a partir del aceite de tung co-polymerizado con distintas concentraciones de estireno; en tal sentido, se ha podido correlacionar la temperatura de transición vítrea con parámetros tales como el volumen *libre* o con otros obtenidos de ensayos mecánicos (por ejemplo, módulos dinámicos de almacenamiento, pérdida y la tangente de pérdida). También, se logró explicar el por qué de los cambios en la estructura de reticulación que se producen como consecuencia del envejecimiento por oxidación que presentan estos compuestos. Los resultados obtenidos han dado lugar al envío de un manuscrito titulado ***Effect of the composition and chemical aging in tung oil-styrene networks: free volume and dynamic-mechanical properties*** a la revista European Polymer Journal. Estos trabajos se realizan en colaboración con el Grupo de la Dra. Mirta Aranguren de la División Ecomateriales del INTEMA (CONICET-UNMdP)

Dentro de esta misma línea de trabajo, también, se ha comenzado a estudiar otro tipo de sistemas híbridos natural-sintético. Específicamente, durante el período informado se comenzó con el estudio de los cambios en las características micro y nanoestructurales y

de las propiedades fisicoquímicas, físicas y químicas de películas de matriz bio-polimérica modificadas químicamente mediante el injerto de monómeros de origen sintético y la posterior polimerización de estos últimos; los biopolímeros de origen. Se puede decir que en el breve lapso de tiempo que transcurrió desde que se comenzó a estudiar este tipo de películas se han obtenido resultados muy promisorios, algunos de los cuales fueron presentados en el congreso nacional XI Simposio Argentino de Polímeros (SAP 2015), **Chitosan-graft-n-butylacrylate. Synthesis and characterization**. P.S. Anbinder, C. Macchi, A. Somoza, J.I. Amalvy y otros en la 17th International Conference on Positron Annihilation (ICPA 17), **A microstructural study of acrylic-modified chitosan by means of PALS and SAXS**. P. Anbinder, C. Macchi, J. Amalvy, A. Somoza. Además, se ha enviado un trabajo a Carbohydrate Polymers titulado **Chitosan-graft-poly(n-butyl acrylate) copolymer: Synthesis and characterization of a natural/synthetic hybrid material**. P.S. Anbinder, C. Macchi, J. Amalvy, A. Somoza. (este trabajo fue aceptado y publicado a principios de 2016). Estos trabajos se desarrollan en colaboración con el Grupo Materiales Poliméricos del INIFTA (CONICET-UNLP) que dirige el Dr. Javier Amalvy.

Finalmente, durante el período informado dos trabajos, los cuales habían sido enviados a finales de 2013 (mencionados en el informe anterior) fueron publicados:

GeO₂ glass ceramic planar waveguides fabricated by RF-sputtering. A. Chiasera, C. Macchi, S. Mariuzzi, S. Valligatla, S. Varas, M. Mazzola, N. Bazzanella, L. Lunelli, C. Pedersolli, D.N. Rao, G. C. Righini, A. Somoza, R.S. Brusa, M. Ferrari. Proc. SPIE 8982, Optical Components and Materials XI, (2014) 89820D:1-12 (ISSN: [0277-786X](#))

Depth profiling and morphological characterization of AlN thin films deposited on Si substrates using a reactive sputter magnetron. C. Macchi, J. Bürgi, J. García Molleja, S. Mariuzzi, M. Piccoli, E. Bemporad, J. Feugeas, R.S. Brusa, A. Somoza. The European Physical Journal - Applied Physics (2014) 67: 21301 (ISSN: 1286-0042)

8. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

8.1 PUBLICACIONES.

• En revistas indexadas de difusión internacional

1. "A comparative study of thermal, mechanical and structural properties of polybutadiene rubber isomers vulcanized using peroxide". A.L. Rodríguez Garraza, M.A. Mansilla, E.L. Depaoli, C. Macchi, S. Cerveny, A.J. Marzocca, A. Somoza. Polymer Testing **52**, (2016) 117-123. (ISSN: 0142-9418).
2. "Chitosan-graft-poly(n-butyl acrylate) copolymer: Synthesis and characterization of a natural/synthetic hybrid material". P.S. Anbinder, C. Macchi, J. Amalvy, A. Somoza. Carbohydrate Polymers **145**, (2016) 86-94. (ISSN: 0144-8617).
3. "Interstitial oxygen related defects and nanovoids in gold implanted a-Si glass depth profiled by positron annihilation spectroscopy". L. Ravelli, C. Macchi, S. Mariuzzi, P. Mazzoldi, W. Egger, C. Huginschmidt, A. Somoza, R. S. Brusa. Journal of Physics D: Applied Physics. **48**, (2015):495302 (11 páginas). (ISSN: 1361-6463).
4. "Impurity migration and effects on vacancy formation enthalpy in polycrystalline depleted uranium". K. Lund, K.G Lynn; M. H Weber; C. Macchi; A. Somoza; A. Juan; M.A. Okuniewski. Journal of Nuclear Materials **466**, (2015) 343-350. (ISSN: 0022-3115).

5. "Influence of a microalloying addition of Ag on the precipitation kinetics of an Al-Cu-Mg alloy with high Mg:Cu ratio". C. Macchi, A. Tolley, R. Giovachini, I.J. Polmear, A. Somoza. *Acta materialia* **98**, (2015) 275-287 (ISSN: 1359-6454).
6. "Influence of vulcanization temperature on the cure kinetics and on the microstructural properties in Natural Rubber/Styrene-Butadiene Rubber blends prepared by solution mixing". M.A.Mansilla, A.J.Marzocca, C.Macchi, A.Somoza. *European Polymer Journal* **69**, (2015) 50-61. (ISSN: 0014-3057). (ISSN: 0014-3057).
7. "Mild degradation processes in polycrystalline ZnO: the role of Zn vacancies". M. A. Ponce, F. Schipani, C. M. Aldao, C. Macchi, A. Somoza. *Philosophical Magazine* **95**, (2015) 730-745. (ISSN: 1478-6435).
8. "Depth profiling and morphological characterization of AlN thin films deposited on Si substrates using a reactive sputter magnetron". C. Macchi, J- Burgi, J. García Molleja, S. Mariuzzi, M. Piccoli, E. Bemporad, J. Feugeas, R.S. Brusa, A. Somoza. *European Physics Journal Applied Physics* **67**, (2014) 21301 (pp. 1-8). DOI: 10.1051/epjap/2014140191. (ISSN: 1286-0050).
9. "GeO₂ planar waveguide fabricated by rf-sputtering". A. Chiasera, C. Macchi, S. Mariuzzi, S. Valligatla, S. Varas, M. Mazzola, N. Bazzanella, L. Lunelli, C. Pederzoli, D.N. Rao, G.C. Righini, A. Somoza, R.S. Brusa, M. Ferrari. *Proc. of SPIE – The International Society for Optical Engineering* **8982**, (2014) 89820D pp.1-12; doi:10.1117/12.2042099. (ISSN: 0277786X).

• **En Proceedings/Actas/Memorias de congresos de difusión Latino- o Iberoamericana**

1. "Estudio de la degradación de varistores de ZnO utilizando espectroscopías de impedancia y de aniquilación de positrones" M.A. Ponce, C Macchi, F. Schipani, C.M. Aldao, A. Somoza. *Actas del Congreso Internacional de Metalurgia Y Materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014* (6 páginas).
2. "Influencia de la temperatura de vulcanización en la cinética de cura y las propiedades micro estructurales de mezclas de caucho natural/caucho estireno butadieno preparadas por solución". M.A. Mansilla, A.J. Marzocca, C. Macchi, A. Somoza. *Actas del Congreso Internacional de Metalurgia Y Materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014* (6 páginas).

En Actas/Memorias de congresos de difusión nacional

1. "Chitosan-graft-n-butylavrylate. Synthesis and characterization" P. Anbinder, C. Macchi, A. Somoza, J. Amalvy, *Actas de XI Simposio Argentino de Polímeros – SAP 2015* (5 páginas).

8.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN.

No.

8.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION. /

No.

8.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION. /

No.

8.5 COMUNICACIONES

• EN CONGRESOS DE DIFUSIÓN INTERNACIONAL

1. "GeO₂ glass ceramic planar waveguides fabricated by RF-sputtering". A. Chiasera, C. Macchi, S. Mariazzi, S. Valligatla, S. Varas, M. Mazzola, N. Bazzzanella, L. Lunelli, C. Pederzoli, D.N. Rao, G.C. Righini, A. Somoza, R.S. Brusa and M. Ferrari. Spie Potonic West 2014 on the conference Optical Components and Materials XI (Conference OE103). San Francisco (USA). Febrero 2014.
2. "Influence of the crosslinking content on the structural properties of polybutadiene rubbers with different isomeric composition". A. Rodríguez Garraza, M. Mansilla, C. Macchi, S. Cervený, A. Marzocca, A. Somoza. 17th International Conference on Positron Annihilation. Wuhan (China). Septiembre de 2015.
3. "A microstructural study of acrylic modified chitosan by means of PALS and SAXS". P. Anbinder, C. Macchi, J. Amalvy, A. Somoza. 17th International Conference on Positron Annihilation. Wuhan (China). Septiembre de 2015.

• EN CONGRESOS DE DIFUSIÓN REGIONAL O LATINOAMERICANA

1. "Estudio de la degradación de varistores de ZnO utilizando espectroscopías de impedancia y de aniquilación de positrones" M.A. Ponce, C Macchi, F. Schipani, C.M. Aldao, A. Somoza. Congreso Internacional de Metalurgia Y Materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014. Santa Fe (Argentina), Octubre 2014.
2. "Influencia de la temperatura de vulcanización en la cinética de cura y las propiedades micro estructurales de mezclas de caucho natural/caucho estireno butadieno preparadas por solución". M.A. Mansilla, A.J. Marzocca, C. Macchi, A. Somoza. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014 Santa Fe (Argentina), Octubre 2014.

• EN CONGRESOS DE DIFUSIÓN NACIONAL

1. "Física de Materiales y Espectroscopía de Aniquilación de Positrones: Estudio de defectos usando técnicas experimentales y cálculos a primeros principios". C. Macchi, A. Somoza. Segunda Reunión de la Red COMPUMAT. Tandil, Setiembre de 2014.
2. "Chitosan-graft-n-butylavrylate. Synthesis and characterization" P. Anbinder, C. Macchi, A. Somoza, J. Amalvy, XI Simposio Argentino de Polímeros – SAP 2015. Santa Fe, 20 al 23 de Octubre de 2015.

8.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS

No en este período.

9. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

9.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS.

No en este período.

9.2 PATENTES O EQUIVALENTES.

No.

9.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO.

No en este período.

9.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES

No.

9.5 Sugiera nombres (e informe las direcciones) de las personas de la actividad privada y/o pública que conocen su trabajo y que pueden opinar sobre la relevancia y el impacto económico y/o social de la/s tecnología/s desarrollada/s.

10. SERVICIOS TECNOLÓGICOS.

No.

11. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:

11.1 DOCENCIA

No en este período.

11.2 DIVULGACIÓN

No en este período.

12. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES.

- Dra. Marcela Mansilla. Becaria Posdoctoral CONICET. (Período 2012-2014). Director: Dr. A. Somoza. Título del Plan de Trabajo: "Estudio de las propiedades del volumen libre en elastómeros y sus mezclas: Influencia de la viscosidad y del grado de entrecruzamiento".
- Dra. Marcela Mansilla. Investigador Asistente CONICET (Período Abril 2015-Continúa). Director: Dr. A. Somoza. co-Director: Dr- Angel Marzocca.
- Dr. Pablo Sebastián Anbinder. Investigador Asistente CONICET (Período Julio 2015-Continúa). Director: Dr. A. Somoza, co-Director: Dr. J. Amalvy.
- Ing. Mariano Scasso. Profesional de Apoyo CONICET, Categoría: Asistente (Período Marzo 2014-Continúa). Director: Dr. A. Somoza.
- Téc. Quím. Dora Granate, Técnico Categoría Principal, Carrera del Profesional de Apoyo CONICET (Período Marzo 2013-Continúa). Director: Dr. A. Somoza.

13. DIRECCION DE TESIS.

No en este período.

14. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS.

17th International Conference on Positron Annihilation. Wuhan (China). 20-25 de Septiembre de 2015. Se realizaron los siguientes comunicaciones (los respectivos trabajos están en etapa de referato para ser publicados en el journal indexado de difusión internacional Materials Science Forum):

"Influence of the crosslinking content on the structural properties of polybutadiene rubbers with different isomeric composition". A. Rodríguez Garraza, M. Mansilla, C. Macchi, S. Cervený, A. Marzocca, A. Somoza.

"A microstructural study of acrylic modified chitosan by means of PALS and SAXS". P. Anbinder, C. Macchi, J. Amalvy, A. Somoza.

15. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC.

Estadía en el *Dipartimento di Física, Università degli Studi di Trento (Trento, Italia)*, tres semanas, Junio-Julio de 2015. Desarrollo de actividades de colaboración científica y escritura de un artículo publicado en 2015 (ver Listado de Publicaciones).

16. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO.

Investigador Responsable del PICT 2011-1088, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Período estimado de ejecución: Período 2012-2015. Fecha de Inicio: 5/10/2012. Continúa. Monto asignado: \$343.086.

Subsidio Institucional a Investigadores CICPBA (Res. Nro. 243/013). Período 2013-2014. Gastos de funcionamiento. Monto asignado: \$7000.

Subsidio Institucional a Investigadores CICPBA (Res. Nro. 833/014). Período 2014-2015. Gastos de funcionamiento. Monto asignado: \$8000.

17. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO.

Fondos para gastos de funcionamiento por parte de la Secretaría de Arte, Ciencia y Tecnología - SECAT (UNCPBA) y del CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET) con fondos aportados por la CICIPBA y el CONICET (los fondos recibidos de parte de las tres instituciones se distribuyeron entre los 20 Grupos de Investigación que forman parte del CIFICEN).

18. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.

No en este período.

19. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA.

- Director regular del CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA E INGENIERÍA DEL CENTRO DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES (CIFICEN), Unidad Ejecutora de doble dependencia CONICET-UNCPBA (Res. de Directorio del CONICET N° 1917 del 29 de Mayo de 2013). Período 2013-2018.
- Vice-Director del Centro Científico Tecnológico CONICET Tandil (CCT CONICET Tandil). Desde Junio de 2013. Continúo.
- Miembro de la Comisión Asesora Honoraria que actúa como Junta de Calificación del Investigador Científico y Tecnológico de la CICIPBA. Designado en Marzo de 2007. Desde Noviembre de 2012 ejerzo la Coordinación de la Junta.
- Co-Coordinador de la Comisión Asesora de Física para ingresos a la Carrera del Investigador Científico y Tecnológico del CONICET. Desde Marzo de 2014 a Marzo de 2015.
- Coordinador de la Comisión Asesora de Física para ingresos a la Carrera del Investigador Científico y Tecnológico del CONICET. Desde Marzo de 2015 a Marzo de 2016..
- - Integrante del Comité de Evaluación Externa de la Universidad Tecnológica Nacional designado por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva. Actividad comenzada en Agosto de 2014, informe final entregado en Diciembre de 2014

20. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.

En mi carácter de Profesor Titular Ordinario con Dedicación Exclusiva del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNCPBA he tenido a mi cargo, durante el período comprendido por este informe, las cátedras Física Estadística y de Introducción a la Física del Estado Sólido de quinto año de la Licenciatura en Ciencias Físicas. El total de horas dedicadas a la docencia, incluyendo las clases de consulta, tanto durante el primero como el segundo cuatrimestre representa aproximadamente el 20-25% de mi tiempo.

21. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TÍTULOS ANTERIORES.

ACTUACION COMO JURADO Y OTROS ANTECEDENTES DOCENTES

- Jurado Docente en los Concursos de Equipos para el Área de Física (Profesores y Auxiliares), Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires. Julio de de 2014.
- Jurado Docente en los Concursos de Profesores (categorías de Profesor Titular, Asociado y Adjunto), Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín. Julio de de 2014.
- Jurado Docente en el Concurso de Profesores (Profesor Titular), Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín. Abril de 2015
- . Jurado de Tesis de Doctorado en Física del Lic. Martín Abraham Ekeroth. Facultad de Ciencias Exactas, **UNCPBA**. Año 2014

OTROS:

- Disertante en la *Escuela Giambiagi 2014 "Física aplicada y la relación de los científicos con la industria"*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Septiembre 2014.

22. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO

Influencia de los defectos a escala nanométrica sobre las propiedades de materiales de creciente aplicación tecnológica

Palabras Clave:

óxidos semiconductores, sensores de gases, sistemas híbridos natural/sintético, elastómeros, almacenamiento de hidrógeno, defectos puntuales, nanohuecos, nanoestructuras, aniquilación de positrones, DFT

Resumen

Este proyecto está focalizado en el estudio de la influencia de defectos o de estructuras a escala atómica o nanométrica presentes, ya sea a nivel sub-superficial o volumétrico, sobre las propiedades de interés en materiales de creciente aplicación tecnológica.

Específicamente, se prevé estudiar los sistemas: i) óxidos y compuestos semiconductores nanoparticulados con aplicaciones como sensores de gases; ii) sistemas poliméricos del tipo híbridos natural/sintético con aplicaciones en envases, membranas o de captación y liberación de compuestos activos, y compuestos elastoméricos con aplicaciones en la industria del neumático; y iii) materiales con aplicaciones en el campo de las energías limpias; particularmente, aquellos materiales aptos para el almacenamiento de hidrógeno.

Como técnica principal de caracterización y estudio de los materiales mencionados se utilizarán distintas variantes experimentales de la espectroscopia de aniquilación de positrones (tiempo de vida, ensanchamiento Doppler convencional y en coincidencia, ya sea

usando fuentes energéticas de positrones o haces de positrones lentos); según el caso, y para ayudar en la interpretación de los fenómenos, procesos o mecanismos que se estudien, se recurrirá al uso de cálculos a primeros principios del proceso de aniquilación electrón-positrón en el marco de la teoría DFT y usando aproximaciones PAW. Además, como modo de complementar la información experimental obtenida, según la temática abordada, se utilizarán distintas técnicas experimentales disponibles en nuestro laboratorio o en otros laboratorios, del país o del exterior.

El poder comprender y controlar defectos o la formación/disolución de nanoestructuras es la base del desarrollo de una ingeniería de defectos con aplicación en diversos sistemas que permita la comprensión de las propiedades de los mismos.

OBJETIVOS GENERALES

El presente proyecto combina aspectos de investigación básica y de desarrollo tecnológico en el fértil campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Específicamente, se pretende estudiar la influencia de defectos a escala atómica y nanométrica sobre las propiedades físicas, fisicoquímicas y/o químicas de materiales que poseen una creciente aplicación tecnológica. Durante la ejecución del presente proyecto se pretende lograr una comprensión detallada de los fenómenos/procesos/mecanismos básicos responsables de los cambios de las propiedades de los materiales a estudiar.

El poder comprender y controlar defectos o la formación/disolución de nanoestructuras es la base del desarrollo de una ingeniería de defectos con aplicación en diversos sistemas que permita la comprensión de las propiedades de los mismos.

En este proyecto se prevén realizar estudios en los sistemas:

i) óxidos y compuestos semiconductores nanoparticulados con aplicaciones como sensores de gases. En particular, en estos sistemas se estudiarán cambios en el tipo y concentración de defectos tipo-vacancia producto de la aplicación de tratamientos térmicos en muestras masivas de polvos nanoestructurados sintetizados en distintas atmósferas gaseosas. Además, se buscará correlacionar estos cambios con los de las propiedades eléctricas conductividad y capacitancia de estos sistemas. Esta información resulta crucial para comprender el mecanismo de conducción dominante en estos materiales.

ii) sistemas poliméricos tales como sistemas híbridos natural/sintético con aplicaciones en envases, membranas o sistemas de captación y liberación de compuestos activos y elastómeros de uso en la industria de los neumáticos. En estos sistemas se estudiarán las propiedades mecánicas y fisicoquímicas y su relación con las características micro- y nanoestructurales de los sistemas (por ejemplo, procesos de síntesis de sistemas híbridos o de las propiedades mecánicas de biopolímeros con base de aceites vegetales, etc.; o la formación y distribución de los nanohuecos.(i.e., volúmenes libres) y su relación con los efectos del entrecruzamiento o de migración de curativos en *blends* de caucho natural-caucho sintético (NR/SBR).

iii) materiales con aplicaciones en el campo de energías limpias; particularmente, materiales aptos para el almacenamiento de hidrógeno. Específicamente, se estudiará el rol de los defectos a escala atómica o nanométrica durante el ciclo de absorción-desorción de hidrógeno en sistemas nanoestructurados de base Mg y/o en MgH₂. También, se estudiará la influencia del agregado de dopantes y/o fases activantes a estos sistemas, los cuales mejoran la cinética del proceso de almacenamiento durante los ciclos de carga-descarga de H.

En los tres sistemas motivo de investigación científico-tecnológica en el presente proyecto existen interrogantes fundamentales acerca del rol que cumplen los defectos en las propiedades de los materiales mencionados cuyo denominador común es que despiertan un

creciente interés tecnológico cuando son sometidos a distintos cambios de distintos parámetros macroscópicos externos.

Para cumplir con los objetivos planteados en el presente proyecto, como técnica experimental principal de caracterización y estudio de los materiales arriba mencionados se utilizarán distintas variantes de la espectroscopia de aniquilación de positrones (PAS) que es la técnica que, en las últimas dos décadas, más ha sido usada para el estudio de defectos a escala nanométrica o por debajo de ella. Específicamente, se utilizarán: la espectrometría temporal positrónica (PALS), que permite obtener información directa acerca del tipo de defectos y/o de las nanoestructuras (i.e., defectos tipo-vacancia, nanoprecipitados y/o nanohuecos) en donde se están aniquilando los positrones, como así también la concentración de los mismos; y dos variantes de la técnica de ensanchamiento Doppler (simple, DBS y en coincidencia, CDB) que brindan información no solo sobre los defectos sino, también, sobre las concentraciones de especies químicas a, escala atómica, que están en contacto con los defectos tipo-vacancia (i.e.; entornos químicos). Como se ha mencionado al inicio del párrafo, pero en una descripción muy general, las técnicas positrónicas son particularmente sensibles a la presencia de defectos con volumen abierto asociado del tamaño de una vacancia o de aglomerados de las mismas (de 2 a ~30) y a concentraciones de las mismas en un rango que es muy difícil de alcanzar con otras técnicas experimentales ($10^{-6} \leq C_v \leq 10^{-4}$ at.⁻¹) en metales, semiconductores o cerámicos; como, también, posibilitan obtener perfiles de defectos tipo-vacancia en películas (*films*) con espesores no mayores a 1µm depositados sobre sustratos bien conocidos (por ejemplo, Si puro) y de nanohuecos (i.e., volúmenes libres con tamaños típicos de una decenas de nm)) en materiales poliméricos, ya sea en forma de *films* delgados como en polímeros masivos. Por su parte, según el caso, y para ayudar en la interpretación de los fenómenos, procesos o mecanismos de los procesos/fenómenos/mecanismos estudiados, se recurrirá al uso de cálculos a primeros principios del proceso de aniquilación positrón-electrón en el marco de la teoría de la densidad funcional y usando aproximaciones PAW. Además, como modo de complementar la información experimental obtenida se utilizarán distintas técnicas experimentales, que dependerán de la temática abordada, disponibles en nuestro laboratorio o en otros laboratorios, del país o del exterior con los cuales se mantienen colaboraciones estables y efectivas.

Cabe aclarar que cuando se habla de colaboraciones estables y efectivas se quiere decir que existen ya publicaciones, en co-autoría, en revistas indexadas de difusión internacional con investigadores del país o del exterior reconocidos especialistas en las temáticas motivo de una determinada colaboración.

Como referencias generales sobre PAS se sugiere la siguiente bibliografía en la cual se abordan aspectos experimentales y/o teóricos de la técnica:

1. *Positron Spectroscopy of Solids*. A. Dupasquier, A.P. Mills jr. (Eds.) (IOS Press, Amsterdam, 1995).
2. *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*. Y.C. Jean, P.E. Mallon, D.M. Schrader (Eds.) (World-Scientific; London, 2003).
3. *Physics with many positrons*. A. Dupasquier, A.P. Mills jr., R. S. Brusa (Eds.) (IOS Press, Amsterdam, 2010).
4. *Positron Annihilation in Semiconductors, Defect Studies*. R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, Springer Series in Solid-State Sciences 127, Springer, Berlin, 1999.
5. *Theory of positron in solids and on solid surfaces*. M.J. Puska, R.M. Nieminen. Rev. Mod. Phys. **66**, (1994) 841.

6. *Theoretical and experimental study of positron annihilation with core electrons in solids.* M. Alatalo, H. Kauppinen, K. Saarinen, M. J. Puska, J. Mäkinen, P. Hautojärvi, and R. M. Nieminen, *Physical Review B* **54**, (1996) 2397.
7. *Defect identification in semiconductors with positron annihilation: Experiment and theory.* F. Tuomisto, I. Makkonen, *Rev. Mod. Phys.* **85** (2013) 1583