

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

Informe Científico¹

PERIODO ²: 1/01/2016-31/12/2017

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: Somoza

NOMBRES: Alberto Horacio

Dirección Particular: Calle:

Localidad: Tandil CP: 7000 Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información):

2. TEMA DE INVESTIGACION

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

PALABRAS CLAVE (HASTA 3) Defectos Sólidos Aniquilación de positrones

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

Otros: Introducción a la Física del Estado Sólido

Dirección Particular: Calle: Pinto N°: 399

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 2017 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2015 al 31-12-2016, para las presentaciones bianuales. Para las presentaciones anuales será el año calendario anterior.

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: 31/05/.2018

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, ensayos reométricos, difracción de rayos X, espectroscopía Infra Roja, espectroscopía de Impedancia, espectroscopía Raman, etc.

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

Las actividades científicas en el período que informo las desarrollé en forma conjunta con investigadores formados o en formación que integran el Grupo Positrones "Prof. Alfredo Dupasquier" que dirijo.

Como se desprende de la lectura de las filiaciones de los autores de cada trabajo publicado, nuestro Grupo mantiene varias colaboraciones efectivas con investigadores de centros de investigación nacionales e internacionales de reconocido prestigio.

A continuación se presenta un listado de los investigadores, y de sus respectivos lugares de trabajo, con los cuales he mantenido, en el período que abarca el presente informe, colaboraciones efectivas reflejadas en comunicaciones en congresos de difusión nacional o internacional y publicaciones en revistas indexadas de difusión internacional o en la realización de trabajos de los cuales ya se cuenta con resultados originales próximos a ser publicados:

○ **Nacionales**

- Dres. Miguel Ponce y Celso Aldao. *Grupo de Catalizadores y Superficies, INTEMA (CONICET-UNMdP)*. Estudio de óxidos semiconductores.
- Dra. Mirta Aranguren e investigadoras de su Grupo. Grupo Ecopolímeros. *INTEMA (CONICET-UNMdP)*. Estudio de ecopolímeros de base aceites vegetales.
- Dr. Javier Amalvy. *Grupo Materiales Poliméricos. INIFTA (CONICET-UNLP)*. Estudio de ecopolímeros de base quitosano.
- Dr. Ángel Marzocca. *Laboratorio de Propiedades Mecánicas de Polímeros y Materiales Compuestos, Departamento de Física, UBA*. Estudios de elastómeros de base caucho natural-caucho sintético.

○ **Internacionales**

- Prof. Roberto Brusa. *Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Trento* (Italia): Estudio de *defect profilings* en distintos tipos de films usando haces de positrones lentos.
- Dr. Werner Egger y Dr. Christoph Hughenschmidt. PLEPS (Pulsed Low Energy Positron Beam), NEPOMUC (Neutron induced POSitron source MUniCh). del Reactor FRMII (Munich, Alemania). Estudio de *defect profilings* en films usando una fuente intensa de haces de positrones lentos.
- Emeritus Professor Ian Polmear (Monash University) y Dr. Roger Lumley. *School of Physics and Materials Engineering, Monash University* y *Department of Engineering, La Trobe University* (Australia). Estudio de aleaciones livianas termoensajecibles de base Al y de aleaciones con propiedades mecánicas extraordinarias.
- Prof. Equo Kobayashi e investigadores de su Grupo. *Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology* (Japón). Estudio de aleaciones livianas termoensajecibles base Al.

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 en el Plan de Trabajo. Las investigaciones desarrolladas en las tres líneas principales de investigación propuestas permitieron generar un cuerpo de resultados robusto acerca del estudio de defectos o estructuras a escala atómica o nanométrica en sólidos y su correlación con estudios a nivel micro- y macroscópico de propiedades de interés básico y tecnológico en aleaciones metálicas, en óxidos semiconductores nanoparticulados; y en sistemas poliméricos del tipo híbridos natural/sintético.

Como resultados de las investigaciones desarrolladas, en el período que se informa se publicaron trabajos en *journals* y se efectuaron comunicaciones en congresos los que se detallan en el ítem 8 del presente informe.

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 termoensajecibles base Al, la investigación de este tipo de aleaciones las comencé hace unos 30 años durante mi estadía post-doc en el *Dipartimento di Fisica del Politecnico di Milano* (Italia).

Se encuentra en una etapa de corrección un manuscrito titulado "Evolution of nanostructures in Al-Mg-Cu (-Ag) alloys during the rapid age-hardening stage", M. Mihara, E. Kobayashi, C. Mariorara, C. Macchi, A. Somoza, el cual será sometido a consideración de Acta materialia. En este trabajo se desarrolló en colaboración con investigadores del *Tokyo Institute of Technology* y comenzó cuando, en Septiembre de 2016, la MSc. Mami Mihara, con financiamiento del *Tokyo Tech*, realizó una estadía de trabajo en nuestro Grupo con el objetivo de profundizar algunos aspectos de estudios de aleaciones termoendurecibles de los sistemas ternario Al-0.3Mg-1.0Cu (% en peso) y Al y cuaternario- Al-0.3Mg-1.0Cu-0.4Ag (% en peso); particularmente, aquellos vinculados a los procesos cinéticos de aglomeración de átomos de soluto y la posterior formación de nanoprecipitados en los primeros estadios del proceso de termoendurecimiento rápido de las dos aleaciones en donde las vacancias cumplen un rol fundamental en el transporte de los átomos de soluto. Para estos estudios se usaron dos variantes experimentales de la espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS): tiempo de vida (PALS) y ensanchamiento Doppler en coincidencia (CDB). Los

resultados positrónicos junto con los obtenidos usando microdureza (también obtenidos en nuestro laboratorio), resistividad eléctrica, una variante de la microscopía electrónica de transmisión denominada HAADF-STEM (High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) y la sofisticada técnica de imágenes *Atom Probe* en tres dimensiones - 3DAP no solo se reportan, si bien parcialmente, en el artículo arriba citado pero, lo que es más importante aún conforman el cuerpo de resultados experimentales de la Tesis doctoral de Mami Mihari (ver detalles más adelante).

En este trabajo estuve involucrado directamente en el diseño de todos los experimentos a llevaron a cabo en nuestro laboratorio y en el análisis de los resultados y consecuencia de ello, también, en la propuesta de realizar nuevas medidas 3DAP en Japón. Participé activamente en el análisis y discusión del cuerpo completo de resultados que se presentan en el paper y, también, en la redacción del artículo desde que comenzaron a escribir los primeros borradores.

En breve se iniciarán estudios de aleaciones termoestable base Al-Sc. Este trabajo se desarrollará en forma conjunta con el Prof. Roger Lumley (actualmente Head del *Department of Engineering, La Trobe University*, Australia). Las aleaciones fueron preparadas en una pyme australiana considerada la más innovadora de Australia cuyo nombre es A W Bell Pty Ltd. (Australia) y de la cual el Prof. Lumley fue *Technical Manager* hasta su reingreso al mundo académico-científico a principios del 2016.

ii) **Aceros inoxidables de propiedades extraordinarias (unusual properties)**

Hace algo más de un año comenzamos, en forma conjunta con mi colega australiano el Prof. Lumley mencionado en el punto anterior, el estudio de unos aceros inoxidables especiales que forman parte de la familia de materiales que recientemente se han denominado materiales con propiedades mecánicas extraordinarias (en inglés, *unusual properties*); i.e., se trata de aceros inoxidables con propiedades mecánicas muy superiores a las de los aceros inoxidables ampliamente conocidos y con la ventaja que los tratamientos térmicos que se les aplican para optimizar sus propiedades son los que habitualmente se aplican a los aceros inoxidables "comunes".

En nuestro caso, el interés está centrado en dos tipos de aleaciones inoxidables con las cuales se fabrican piezas fundidas, si bien hay otras que se fabrican por forjado.

Las aleaciones que estamos estudiando tienen características estructurales muy particulares ya que poseen propiedades combinadas; por una lado, se endurecen por precipitación y, a la vez, sufren una transformación martensítica leve. Las aleaciones que estamos estudiando presentan propiedades mecánicas muy superiores a las de los aceros inoxidables ampliamente conocidos con la ventaja que los tratamientos térmicos que se les aplican para optimizar sus propiedades son los que habitualmente se aplican a los aceros inoxidables "comunes".

Nuestra contribución principal a las investigaciones de los aceros inoxidables se espera sea la de ayudar a comprender cuál es el rol (i.e., mecanismos/procesos cinéticos activados térmicamente) de los defectos a escala atómica en la formación de precipitados y, también, en la transformación martensítica. Precisamente, respuestas a la preguntas planteadas podrían ser respondidas haciendo uso de distintas variantes experimentales de la Espectroscopía de Aniquilación de Positrones (PAS) que disponemos en nuestro laboratorio y los resultados hasta ahora obtenidos en nuestro Grupo así lo indican. Actualmente ya contamos con resultados completos del estudio del comportamiento de las aleaciones partiendo del tratamiento de solubilizado seguido por envejecimientos artificiales, a temperaturas típicas de uso tecnológico, por tiempos de tratamientos desde 10 min hasta aproximadamente dos meses que es cuando se observa el sobrevejecimiento de los materiales caracterizado por un "ablandamiento" del material. También en nuestro laboratorio hemos realizado determinaciones de microdureza para cada estado de los TT realizados y estudios calorimétricos DSC.

En este trabajo, hasta ahora, estuve involucrado directamente en el diseño de todos los experimentos que se llevaron a cabo en nuestro laboratorio y, también, en la formulación de la propuesta de utilización de otras técnicas experimentales que aporten a la obtención de un cuerpo de resultados suficientemente robusto como para describir con la mayor precisión posible los procesos/mecanismos térmicamente activados involucrados en el logro de las propiedades extraordinarias de los aceros inoxidable estudiados.

Durante el presente año nuestros resultados se complementarán en Australia con los que se obtengan usando otras técnicas de uso habitual en el estudio de materiales tales como la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la difracción de rayos X (XRD). Si bien se trata de técnicas conocidas, para estas investigaciones se usarán variantes experimentales muy novedosas. Particularmente, se realizarán estudios de XRD en calentamiento *in situ* con los cuales se pretende, estudiar la evolución de la densidad de dislocaciones y, por otro lado se usará la técnica de difracción de electrones por dispersión (EBSD) y análisis de la formación de imágenes de contraste de canalización electrónica (ECCI) en medidas SEM para tratar de caracterizar los bordes de grano y la microestructura de las dislocaciones.

Un aspecto que vale la pena destacar es que técnicas PAS ya han sido utilizada para estudiar aceros inoxidable pero solamente detectar y caracterizar los defectos producidos por irradiación en los recipientes de presión de los reactores nucleares. Por ende, nuestras investigaciones usando técnicas PAS no solo presentan un alto grado de originalidad por tratarse de aceros inoxidable de propiedades mecánicas extraordinarias sino que, también, se trata de los primeros estudios en los cuales se busca obtener información acerca del rol de los defectos no solo en la formación de precipitados sino, también, en la transformación martensítica. Se trata de estudiar mecanismos y procesos térmicamente activados, no de procesos estáticos acerca de los defectos que se producen por el daño por radiación en los recipientes de presión de los reactores nucleares.

Sistemas de complejos

i) Óxidos semiconductores

La línea de investigación de óxidos semiconductores 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.

Durante el período de este informe se finalizó el estudio de muestras de SnO_2 , este óxido ya fue utilizado para la fabricación de sensores de gases que ya han sido diseñados y fabricados y patentados por colegas marplatenses que los fabrican. Los resultados obtenidos en nuestro Grupo permitieron detectar cambios en la estructura de defectos (tipo y concentración) en las muestras de polvos de SnO_2 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, O_2 e H_2 , respectivamente. Para la concreción del trabajo, además de la técnica de espectrometría temporal positrónica (PALS) se utilizaron las técnicas experimentales DRX y espectroscopías Raman y de impedancia. Los resultados obtenidos forman parte de un trabajo recientemente publicado: *Vacancy-like defects in nanocrystalline SnO_2 : influence of the annealing treatment under different atmospheres*". C. Macchi, M.A. Ponce, P.M. Desimone,

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.

En el período informado se estudió la influencia de la temperatura de vulcanización sobre la cinética de este proceso y sobre la estructura de compuestos de caucho natural (NR) y caucho estireno butadieno (SBR) con distintos contenidos de cada caucho. Los muestras fueron preparadas mediante dilución en solvente y vulcanizadas con los reactivos de cura azufre y acelerante usando el denominado el sistema de cura semi eficiente (Semi-EV) a dos temperaturas de cura 433 K and 443 K con el objetivo de estudiar la cinética de vulcanización y la influencia de la temperatura de cura sobre la estructura final de las mezclas. De las curvas de reometría para los compuestos preparados se obtuvieron los valores máximos de torque y los tiempos correspondientes para alcanzarlos. A diferencia de trabajos anteriores, en este caso se discute usando el modelo Ding y Leonov en el cual el modelo se considera la contribución de los efectos de reversión durante el proceso de cura. Se usó la técnica PALS para obtener valores del volumen libre promedio del nanohuecos en los distintos compuestos y su respectiva fracción en volumen. Por su parte, la densidad de puentes (i.e., crosslinks) se determinó de los ensayos de hinchamiento en solvente. Además, los resultados obtenidos permitieron encontrar una correlación entre el volumen de los nanohuecos y el delta de torque.

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 dieron lugar a la publicación de dos artículos:

- i. "Influence of the crosslinking content on the structural properties of polybutadiene rubbers with different isomeric composition". A. Rodríguez Garraza, M. Mansilla, C. Macchi, S. Cerveny, A. Marzocca. A. Somoza. Defect and Diffusion Forum. **373**, (2017) 269-273. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.373.269.
- ii. "Natural Rubber/Styrene-Butadiene Rubber blends prepared by solution mixing: Influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties". M.A. Mansilla, A.J. Marzocca, C. Macchi, A. Somoza. Polymer Testing **63**, (2017) 150-157. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.07.025.
- iii. "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. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.04.010

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-polimerizado 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 a la publicación del siguiente artículo:

- i. *Effect of the composition and chemical aging in tung oil-styrene networks: free volume and dynamic-mechanical properties*". C. Macchi, C. Meiorin, M. Mosiewicki, M.I. Aranguren, A. Somoza. European Polymer Journal **87**, (2017) 231-240. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.12.016.

Dentro de esta misma línea de trabajo, también, se estudió otro tipo de sistemas híbridos natural-sintético, biopolímeros de base quitosano. Específicamente, se estudiaron los cambios en las características micro- y nanoestructurales y de las propiedades fisicoquímicas, físicas y químicas de películas de matriz biopolimérica modificadas químicamente mediante el injerto de monómeros de origen sintético y la posterior polimerización de estos últimos; los biopolímeros de origen. Los estudios realizados en esta línea de investigación dio lugar a la publicación del siguiente artículo:

- ii. "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. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.02.072. (ISSN: 0144-8617).

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

8.1 PUBLICACIONES.

• **En revistas indexadas de difusión internacional**

1. "Vacancy-like defects in nanocrystalline SnO₂: influence of the annealing treatment under different atmospheres". C. Macchi, M.A. Ponce, P.M. Desimone, C.M. Aldao, A. Somoza. Philoposhical Magazine **98**, (2018) 673-692. DOI: 10.1080/14786435.2017.1415466. (ISSN on line: 1478-6435). Fue publicado on *on-line* el 20 de Diciembre de 2017.
2. "Natural Rubber/Styrene-Butadiene Rubber blends prepared by solution mixing: Influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties". M.A. Mansilla, A.J. Marzocca, C. Macchi, A. Somoza. Polymer Testing **63**, (2017) 150-157. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.07.025. (ISSN: 0142-9418).

3. *Effect of the composition and chemical aging in tung oil-styrene networks: free volume and dynamic-mechanical properties*". C. Macchi, C. Meiorin, M. Mosiewicki, M.I. Aranguren, A. Somoza. *European Polymer Journal* **87**, (2017) 231-240. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.12.016. (ISSN: 0014-3057).
4. *"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. *Defect and Diffusion Forum.* **373**, (2017) 269-273. (ISBN-13: 978-3-03835-605-9).
5. *"A microstructural study of acrylic-modified chitosan by means of PALS and SAXS"*. P. Anbinder, C. Macchi, J. Amalvy, A. Somoza. *Defect and Diffusion Forum.* **373**, (2017) 265-268. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.373.269. (ISBN-13: 978-3-03835-605-9).
6. *"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. Cervený, A.J. Marzocca, A. Somoza. *Polymer Testing* **52**, (2016) 117-123. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.04.010. (ISSN: 0142-9418).
7. *"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. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.02.072. (ISSN: 0144-8617).

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

No en este período.

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

No en este período.

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

No en este período.

8.5 COMUNICACIONES

• EN CONGRESOS DE DIFUSIÓN INTERNACIONAL

1. *"Formation of nanostructures and vacancy behavior: Their role in the rapid age hardening in an Al-Cu-Mg alloy"*. M. Mihara, E. Kobayashi, C. Mariorara, C. Macchi, A. Somoza. Annual Spring Meeting. (160th) of The Japan Institute of Metals and Materials. Minami-Osawa Campus, Tokyo Metropolitan University (Japón). Marzo 2017.
2. *"Microstructural characterization of a natural/synthetic hybrid material by means of PALS and SAXS"*. P.S. Anbinder, C. Macchi, J. Amalvy, A. Somoza. 26th RAU - Annual Users Meeting LNLS/CPM. Campinas (Brasil) 24-25 Agosto, 2016.

• EN CONGRESOS DE DIFUSIÓN REGIONAL O LATINOAMERICANA

No en este período.

- **EN CONGRESOS DE DIFUSIÓN NACIONAL**
- “Effects of Cu, Cr and Pb adsorption on the nanostructure of *chitosan films*” P. Anbinder, C. Macchi, A. Somoza. XII Simposio Argentino de Polímeros – SAP 2015. Los Cocos, Córdoba (2017).

8.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS

No en este período.

9. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

9.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS. *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.*

9.2 PATENTES O EQUIVALENTES *Indicar los datos del registro, si han sido vendidos o licenciados los derechos y todo otro dato que permita evaluar su relevancia.*

9.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO. *Describir objetivos perseguidos, breve reseña de la labor realizada y grado de avance. Detallar instituciones, empresas y/o organismos solicitantes.*

9.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES *(desarrollo de equipamientos, montajes de laboratorios, etc.).*

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.

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. Investigador Asistente CONICET (Período Abril 2015-Junio 2017).
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.

Dra. Marcela Mansilla. Investigador Asistente CONICET (Período Junio 2017-continúa),
Cambio de lugar de trabajo al INTI Cauchos por razones familiares. Director: Dr. Mariano Escobar, co-Director: Dr- A. Somoza.

- **Supervisión de otros investigadores**

MSc. Mami Mihara, (*Tokyo Institute of Technology*, Tokyo, Japón). Septiembre 2016.
Duración: 2 (dos) semanas. Financiada por el *Tokyo Institute of Technology*. Objetivo:
Realizar estudios de espectroscopía de aniquilación de positrones en aleaciones termoenviejables base Al-Mg-Cu(-Ag). Durante la visita de Mami Mihara se comenzaron a realizar mediciones usando las técnicas positrónicas PALS y CDB-PAS, microdureza Vickers y calorimetría diferencial de barrido los cuales continuamos en nuestro Grupo hasta fines de 2016. Los resultados obtenidos formaron parte del cuerpo de resultados experimentales (se usaron técnicas de propiedades mecánicas; dureza, resistividad eléctrica, microscopía electrónica de transmisión y *Atom Probe* en tres dimensiones - 3DAP) que incluyó la MSc. Mihara en su Tesis doctoral titulada "*Rapid age-hardening of an Al-Mg-Cu alloy*" que defendió en el *Tokyo Tech* el 8 de Marzo de 2017.

- **Como Director de la Unidad Ejecutora de triple dependencia CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET) tengo a mi cargo la supervisión de los siguientes miembros de la Carrera de Profesional de Apoyo:**

Ing. Mariano Scasso. Profesional de Apoyo CONICET, Categoría: Asistente (Período Marzo 2014-Continúa). Director: Dr. A. Somoza.

Ing. Julio Santellán. Profesional de Apoyo CONICET, Categoría: Asistente (Período Julio 2016-Continúa). Director: Dr. A. Somoza.

Ing. Celeste Di Guilmi. Profesional de Apoyo CONICET, Categoría: Asistente (Período Agosto 2017-Continúa).

Ing. Ignacio Lalloz, Profesional de Apoyo CONICET, Categoría: Adjunto (Período Marzo 2018-Continúa).

Téc. Quím. Dora Granate, Técnico Categoría: Principal, Carrera del Profesional de Apoyo CONICET (Período Marzo 2013-Continúa). Director: Dr. A. Somoza.

Téc. Electromecánico. Pablo Zubeldía Técnico, Categoría: Asistente. Carrera de Profesional de Apoyo CICPBA (a partir de Mayo 2017-Continúa).

13. DIRECCION DE TESIS.

No en este período.

14. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS.

No participé personalmente pero sí se presentaron comunicaciones en las siguientes reuniones científicas pero sí fui uno de los autores de las comunicaciones presentadas en los siguientes congresos:

Annual Spring Meeting. (160th) of The Japan Institute of Metals and Materials. Minami-Osawa Campus, Tokyo Metropolitan University (Japón). Marzo 2017.

26th RAU - Annual Users Meeting LNLS/CPEM. Campinas (Brasil) 24-25 Agosto, 2016.

XII Simposio Argentino de Polímeros – SAP 2015. Los Cocos, Córdoba (2017).

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

16. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO.

1. 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.
2. Investigador Responsable del PICT N° 2015-1832, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Inicio de Ejecución: Marzo 2017. Monto asignado: \$925.313.
3. Director del Subsidio Institucional a Investigadores **CICPBA** (Res. Nro. 048/16). Período Enero-Noviembre 2017. Monto asignado: \$13.000.
4. Director del Subsidio Institucional a Investigadores **CICPBA** (Res. Nro. 305/17). Período Noviembre 2017-Junio 2018. Monto asignado: \$16.000.
5. Co-titular Proyecto de Investigación Orientado – **PIO CONICET-CICPBA 2016-2017**. Director: Ing. Fabián Irassar. Fecha de inicio: Marzo 2018. Monto asignado: \$600.000.

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 CICPBA y el CONICET (los fondos recibidos de parte de las tres instituciones se distribuyeron entre los 21 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. del Directorio del CONICET N° 1917 del 29 de Mayo de 2013). Período 2013-2018. **Continúo.**
- - Vice-Director del Centro Científico Tecnológico Tandil (CCT Tandil, CONICET). Desde Junio de 2013. Reelegido en Octubre de 2015. **Continúo.**
- - **Director** del Grupo de Investigación *Positrones "Prof. Alfredo Dupasquier"* del Instituto de Física de Materiales Tandil - **IFIMAT** (Facultad de Ciencias Exactas, **UNCPBA**) y del Centro de Investigación en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires - **CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET)**. Desde 1988. **Continúo.**

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 TITULOS ANTERIORES.

- **Actuación como jurado de Tesis doctorales**
 - Jurado de Tesis de Doctorado en Física del Lic. Julio Aguiar. Facultad de Ciencias Exactas, **UNCPBA**. Año 2018.
- **Actuación como jurado de concursos docentes**

- Jurado Docente para cubrir un cargo de Profesor Adjunto Regular DE Área de Investigación: Física Experimental, Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Junio de 2016.
- Jurado Docente para cubrir dos cargos de Profesor Adjunto Regular DE Área de Investigación: Física Experimental, Departamento de Física, Universidad de Buenos Aires. Junio 2017.
- Jurado Docente para cubrir cinco cargos de Profesores (in Profesor Titular DE, tres Profesores Asociados DE y un Profesor Adjunto DS), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur. Mayo de 2018.

➤ **Evaluación de actividades científicas** (se evidencian las actividades que continúo efectuando)

- Miembro de la Comisión Asesora Honoraria que actúa como Junta de Calificación del Investigador Científico y Tecnológico de la CICPBA. Designado en Marzo de 2007. **Continúo.**
- 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.

➤ **Actuación como jurado de concursos de autoridades de órganos de gestión científico-tecnológica**

- Miembro del Jurado para el concurso de Director Regular del INSTITUTO DE FISICA DE LA PLATA – IFLP (CONICET – UNIVERISDAD NACIONAL DE LA PLATA). Marzo de 2017.

➤ **Actividades de Gestión científico-tecnológicas**

- 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. del Directorio del CONICET N° 1917 del 29 de Mayo de 2013). Período 2013-2018. **Continúo.**
- Vice-Director del Centro Científico Tecnológico Tandil (CCT Tandil, CONICET). Desde Junio de 2013. Reelegido en Octubre de 2015. **Continúo.**
- **Director** del Grupo de Investigación *Positrones “Prof. Alfredo Dupasquier”* del Instituto de Física de Materiales Tandil - **IFIMAT** (Facultad de Ciencias Exactas, **UNCPBA**) y del Centro de Investigación en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires - **CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET)**. Desde 1988. **Continúo.**

➤ **Evaluador de manuscritos enviados a journals de difusión internacional**

Durante el período informado he sido convocado para referrear trabajos en los siguientes journals

- European Polymer Journal
- Journal of Alloys and Compounds
- Materials Characterization
- Physical Review B

➤ **CARGOS ACADÉMICO-CIENTÍFICOS ACTUALES**

Profesor Titular Ordinario Dedicación Exclusiva Departamento de Ciencias Físicas y Ambientales, Facultad de Ciencias Exactas, **UNCPBA**. Cargo obtenido por concurso en Febrero de 1996. Última renovación: del cargo: 23/03/2016 (Res. N°.5922/2016).

Investigador Superior de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. (Decreto del Gobernador N° 1961 del 28 de Diciembre de 2012). Año de ingreso a la Carrera: 1992; Categoría: Investigador Adjunto (Decreto Nro.1274/92 del 15 de Mayo de 1992)).

Docente-Investigador Categoría 1 del Programa de Incentivos de la Secretaría de Políticas Universitarias (Ministerio de Educación, Presidencia de la Nación). Desde Septiembre 1998. Categorización renovada periódicamente,

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 ciclado de absorción-desorción de hidrógeno en sistemas nanoestructurados de base Mg y/o en MgH_2 . 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 nanouecos (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