

PROCESO DE AGLOMERACIÓN DE VACANCIAS EN METALES PUROS: ESTUDIO DEL PROCESO DE ANIQUILACIÓN ELECTRÓN-POSITRÓN MEDIANTE CÁLCULOS *AB-INITIO*

VACANCY CLUSTERS IN PURE METALS: AN APPROXIMATION STUDYING THE ELECTRON-POSITRON ANNIHILATION PROCESS

C. Macchi⁽¹⁾, R. Luna⁽²⁾, A. Somoza⁽³⁾

(1) IFIMAT y CONICET - Instituto de Física de Materiales Tandil - Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires Pinto 399 (B7000GHG) Tandil, Argentina.

(2) IFIMAT y ANPCyT - Instituto de Física de Materiales Tandil - Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires Pinto 399 (B7000GHG) Tandil, Argentina.

(3) IFIMAT y CICPBA - Instituto de Física de Materiales Tandil - Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires Pinto 399 (B7000GHG) Tandil, Argentina.

e-mail: cmacchi@exa.unicen.edu.ar

Las distintas variantes del estudio experimental del proceso de aniquilación electrón-positrón brindan información valiosa sobre la estructura iónica y electrónica de un sólido. Con ellas se obtienen parámetros tales como el tiempo de vida del positrón, vinculado a la densidad electrónica del medio, o datos relacionados con el momentum del par que se aniquila en un sólido. Para comprender el fenómeno en su total magnitud es conveniente contar con un soporte teórico. En tal sentido, los cálculos *ab-initio* se han convertido en una herramienta fundamental. En el presente trabajo, se pone particular énfasis en el estudio de los procesos de aglomeración de vacancias en metales puros mediante el uso de cálculos a primeros principios.

Palabras Claves: PALS, DFT, defectos, aglomeración de vacancias

Using Positron-annihilation spectroscopy (PAS) detailed experimental information about electronic and atomic structure of a solid can be obtained. PAS measurements generally use three techniques. Positron lifetime measurements give information about electron density at the annihilation place. On the other hand, Doppler broadening and angular correlation measurements give information about electron momentum distribution. So, the electronic configuration of the material studied is reflected in the positron annihilation parameters. In this work, we study the vacancy clustering process in pure metals using *ab-initio* calculations....

Key Word: PALS, DFT, defects, vacancy clustering

I. INTRODUCCIÓN

La espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS) es una poderosa y versátil herramienta para el estudio de la materia condensada a nivel nanoestructural^[1]. Con el uso de PAS es posible obtener información experimental detallada de la estructura electrónica y atómica de la región estudiada por los positrones. Las tres variantes experimentales del estudio de la aniquilación electrón-positrón son: espectrometría temporal de aniquilación de positrones (PALS), ensanchamiento Doppler (DB) y correlaciones angulares (ACAR). Las medidas PALS dan información sobre la densidad electrónica en el sitio de aniquilación del positrón mientras que, por el otro lado, medidas de ensanchamiento Doppler y correlaciones angulares dan información sobre la distribución de momentos del par electrón-positrón. Por lo que, la configuración electrónica del material estudiado se refleja en los parámetros de aniquilación de positrones. Por su parte, los cálculos teóricos de los estados del positrón así como sus características de aniquilación juegan un papel cada vez más importante para la interpretación de resultados experimentales obtenidos mediante técnicas experimentales

En el presente trabajo, se realizó un estudio sistemático de los procesos de aglomeración de

vacancias en metales puros mediante cálculos basados en la teoría de la densidad funcional (DFT). Específicamente, se presentan los resultados que se obtuvieron al realizar un estudio sistemático de los cambios del parámetro característico tiempo de vida del positrón a medida que se produce la aglomeración de vacancias en diversos metales puros. Por su parte, en aquellos casos en los que fue posible, se comparan los mismos con resultados experimentales obtenidos tanto de la literatura como en nuestro laboratorio.

II. MÉTODO DE CÁLCULO

El cálculo de las características de aniquilación del positrón en sólidos se inició a fines de los años 60's y actualmente las simulaciones numéricas se han convertido en una técnica bien desarrollada (por ejemplo ver los review de las Refs. [2,3]). Los cálculos de tiempo de vida del positrón se hicieron utilizando la DFT de dos componentes para encontrar las densidades del electrón y del positrón^[4]. Si bien los estados del positrón deben ser calculados en modo autoconsistente, el uso del esquema convencional permite simplificar la DFT. Por lo tanto, dentro del esquema convencional, la densidad electrónica se aproxima en forma no autoconsistente mediante el método de superposición de densidades de cargas atómicas individuales (método de superposición atómica). Luego, la densidad postrónica

se calcula suponiendo que la densidad electrónica permanece rígida y los términos de correlación electrón-positrón se tienen en cuenta en la forma de un potencial de correlación (*screening* potencial), el cual es dependiente de la densidad electrónica. Como resultado, el cálculo de los estados del positrón en un sólido perfecto en el esquema convencional funciona muy bien. Por el otro lado, el cálculo se complica en los casos en los cuales el positrón se localiza en defectos porque el positrón atrae electrones y la densidad electrónica promedio se incrementa cerca del defecto. Sin embargo, comparando los resultados calculados utilizando la teoría de dos componentes con los obtenidos utilizando el esquema convencional^[4,5] surge que parámetros de aniquilación tales como la tasa de aniquilación de los positrones y las energías de ligadura de positrones en defectos, se ven afectados débilmente por la aproximación utilizada en el esquema convencional. Además, dentro de este esquema es suficiente utilizar los resultados de densidades electrónicas obtenidos en forma no autoconsistentes para el cálculo del tiempo de vida del positrón, debido a que este parámetro depende de la integral del producto de las densidades electrónicas y positrónicas^[6,7]. En base a estas evidencias, Puska y Nieminen^[6] desarrollaron un método simple, práctico y versátil para calcular el estado del positrón en sólidos con y sin defectos, y las características de aniquilación asociadas.

En este método, la densidad electrónica y el potencial coulombiano del cristal se construyen como superposición de los átomos libres que lo forman:

$$n_-(\mathbf{r}) = \sum_i n_-^{\text{at}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) \quad V_c(\mathbf{r}) = \sum_i V_{\text{at}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$$

donde la suma se realiza sobre las posiciones de los núcleos \mathbf{R}_i , y siendo n_-^{at} la densidad electrónica y V_c^{at} el potencial coulombiano de átomos libres. En esta aproximación el potencial “sentido” por el positrón se puede calcular suponiendo una contribución coulombiana $V_c(\mathbf{r})$, debida a los núcleos y electrones, y otra debida a un potencial de correlación V_{corr} , que tiene en cuenta los efectos de correlación electrón-positrón.

$$V_+(\mathbf{r}) = V_c(\mathbf{r}) + V_{\text{corr}}(n_-(\mathbf{r}))$$

Los cálculos del estado del positrón se desarrollan utilizando la aproximación de la supercelda, con condiciones de contorno periódicas para la función de onda del positrón. La ecuación de Schrödinger tridimensional se resuelve utilizando la técnica de relajación numérica. Primero, se determina el potencial en los nodos de una red tridimensional, luego se discretiza la ecuación de Schrödinger, y la función de onda en los puntos de la red de la supercelda y los autovalores de energía del positrón se resuelven en forma iterativa^[8]. Una vez determinada la función de onda del positrón, se calcula la tasa de aniquilación, que es la inversa del tiempo de vida del positrón, utilizando la expresión:

$$\lambda = \pi r_0^2 c \int d\mathbf{r} n_+(\mathbf{r}) n_-(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r})$$

donde r_0 es el radio clásico del electrón, c es la velocidad de la luz y $\gamma(\mathbf{r})$ es el denominado factor de *enhancement*^[3].

Para poder calcular la tasa de aniquilación es deben conocer tanto $V_{\text{corr}}(\mathbf{r})$ como $\gamma(\mathbf{r})$. En este trabajo se consideraron ambos factores según dos aproximaciones:

a) Aproximación de densidad local (LDA)

Para el potencial de correlación se utilizó la fórmula de interpolación de Boronski y Nieminen^[4] basada en los resultados de Arponen y Pajanne^[9]. Mientras que para el factor de *enhancement* se utilizó la forma sugerida por Boronski y Nieminen^[4] dada por:

$$\gamma_{\text{BN}}(r_s) = 1 + 1.23r_s + 0.8295r_s^{3/2} - 1.26r_s^2 + 0.3286r_s^{5/2} + \frac{1}{6} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) r_s^3,$$

donde ϵ_∞ es la constante dieléctrica de alta frecuencia del material y r_s es el radio de una esfera cuyo volumen es igual al volumen de los electrones de conducción y este parámetro está relacionado con la densidad electrónica mediante la expresión:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n_-}\right)^{1/3}.$$

Los resultados obtenidos utilizando esta aproximación se indicarán como LDA-BN

b) Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

En esta aproximación se utilizan la energía de correlación y el factor de *enhancement* sugeridos por Barbiellini *et al*^[10,11] sobre la base de los resultados de Arponen y Pajanne^[9]. Mediante esta corrección del gradiente generalizado GGA para los efectos de correlación electrón-positrón se logra, al reducir la densidad electrónica en las proximidades del positrón, disminuir el factor de *enhancement* y, entonces, incrementar el tiempo de vida, obteniendo buen acuerdo con los resultados experimentales para diferentes medios electrónicos.

Los resultados obtenidos utilizando esta aproximación se indicarán como GGA-AP

Estos procedimientos de cálculo se encuentran implementados en el programa Doppler del paquete MIKA^[12], que fue utilizado en este trabajo.

En este trabajo se estudió, mediante cálculos a primeros principios, la evolución del tiempo de vida de los positrones durante el proceso de aglomeración de vacancias para diferentes elementos metálicos tales como Al, Mg, Cu, Fe, Cr, Zn y Mg. Esta información es sumamente útil para la interpretación de resultados experimentales dado que, fundamentalmente, no se han reportado tiempos de vida positrónicos en aglomerados de vacancias; en realidad información acerca de la detección de divacancias en mediciones en equilibrio térmico sólo ha sido reportada para Al puro. Para el cálculo en materiales perfectos (*bulk*) se utilizó como supercelda la celda unidad de la estructura cristalina correspondiente a cada elemento mientras que para el cálculo en estructuras con vacancias, se removieron uno o más átomos de la supercelda. Si la supercelda es lo suficientemente grande, la vacancia no interactúa con su respectiva imagen periódica y el sistema describe con

bastante precisión el caso de una vacancia aislada, sin embargo en la práctica, por motivos computacionales, la dimensión de la supercelda no puede ser arbitrariamente grande. En este trabajo, la dimensión de la supercelda se fue incrementando hasta llegar a la convergencia. El número máximo de átomos utilizados fue de: 128 átomos (estructura bcc), 256 átomos (estructura fcc) y 300 átomos (estructura hcp)

Para la generación de defectos tipo vacancia no se consideró una posible relajación de la red cristalina; esto es, a los iones vecinos al aglomerado de vacancias no se les permitió relajar desde su posición ideal. Un cálculo detallado del tiempo de vida en dichos aglomerados debería considerar la relajación de los iones vecinos al aglomerado; sin embargo, el estudio de los efectos de dicha relajación va más allá del espíritu de este trabajo. Por otra parte, para la creación de los aglomerados de vacancias se utilizó una geometría lo más esférica posible

Información correspondiente a la estructura cristalina y los parámetros de red utilizados para los cálculos de tiempo de vida que se muestran en la Tabla 1 fueron tomados de datos experimentales reportados en la literatura^[13-15].

TABLA 1: INFORMACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS METALES PERFECTOS ESTUDIADOS EN ESTE TRABAJO COMPOSICIÓN QUÍMICA (% EN PESO) DE LAS ALEACIONES ESTUDIADAS. LAS ALEACIONES TAMBIÉN CONTIENEN FE, NI Y TI COMO ALEANTES MINORITARIOS

Elemento	Z	Estructura	Parámetro de red
Mg	12	hcp	a = 3.21Å c = 5.21Å
Al	13	fcc	a = 4.05Å
Cr	24	bcc	a = 2.88Å
α-Fe	26	bcc	a = 2.87Å
Cu	29	fcc	a = 3.61Å
Zn	30	hcp	a = 2.66Å c = 4.94Å

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tiempo de vida en el *bulk*

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para el cálculo de los tiempos de vida en metales perfectos utilizando las distintas aproximaciones (LDA-BN y GGA-AP). Además, en la misma tabla se comparan los resultados obtenidos de los cálculos con valores experimentales obtenidos sobre los metales puros bien recocidos tanto en nuestro laboratorio como aquellos publicados.

Como puede observarse en dicha tabla, en general la aproximación GGA-AP es la que brinda resultados más cercanos a los valores experimentales. Los valores obtenidos utilizando las aproximaciones LDA-BN y GGA-AP difieren en no más del 10-15%. Tal como se puede observar en la Tabla 2, considerando la aproximación LDA-BN, los tiempos de vida calculados para los metales de transición resultan ser sistemáticamente más bajos que los obtenidos experimentalmente. El mismo comportamiento ha sido reportado en la literatura^[18]. Por su parte, también se ha observado una discrepancia similar en compuestos

semiconductores. Esta diferencia ha sido atribuida al hecho que la aproximación LDA-BN sobrestima la tasa de aniquilación con los electrones de la capa *d* (obteniendo por lo tanto menores tiempos de vida)^[7]. Sin embargo, utilizando la corrección del gradiente generalizado GGA-AP se logra, al reducir la densidad electrónica en las proximidades del positrón, disminuir el factor de *enhancement* y, entonces, incrementar el tiempo de vida del positrón obteniendo, así, un buen acuerdo con los resultados experimentales para diferentes entornos electrónicos. Por otro lado, en los elementos alcalinos-térreos (Mg) y los elementos metálicos del Grupo IIIA (Al), los tiempos de vida calculados utilizando la aproximación LDA-BN son superiores a los valores experimentales y a los obtenidos usando la aproximación GGA-AP; este comportamiento estaría, también, relacionado con que estos elementos no poseen electrones en la capa *d*

TABLA 2: TIEMPOS DE VIDA OBTENIDOS PARA DIFERENTES MATERIALES Puros. EN LA COLUMNA τ_{exp} SE LISTAN VALORES MEDIDOS EXPERIMENTALMENTE, EL PRIMER VALOR CORRESPONDE AL MEDIDO EN NUESTRO LABORATORIO Y LOS RESTANTES CORRESPONDEN A LOS REPORTADOS EN LA LITERATURA

elemento	τ_{exp} (ps)	τ_{calc} (ps)	
		LDA-BN	GGA-AP
Mg	218 / 219 ^a , 225 ^a	233	226
Al	163 / 153 ^a , 158 ^a , 163 ^a	168	160
Cr	- / 120 ^b	101	115
α-Fe	- / 111 ^b	100	111
Cu	115 / 112 ^a 119 ^a	109	130
Zn	149 / 153 ^b	138	160

^a Datos obtenidos de Ref. [16] ^b Datos obtenido de Ref. [17]

Por otra parte, en la Fig. 1 se muestra la función de onda del positrón para el Cu *bulk*. En dicha figura se puede apreciar que en un sólido perfecto, la función de onda del positrón es una onda tipo Bloch que se encuentra deslocalizada y extendida en el sólido.

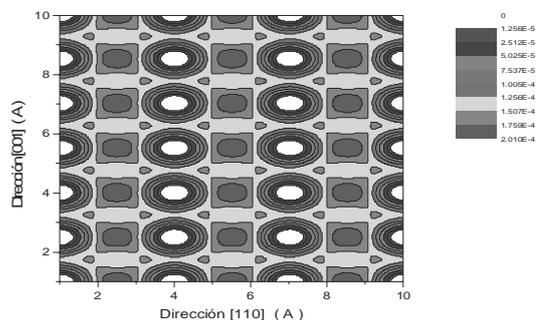


Fig. 1 Función de onda del positrón para el Cu perfecto

Tiempo de vida en monovacancias

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos del cálculo del tiempo de vida del positrón en monovacancias obtenidos considerando las aproximaciones LDA-BN y GGA-AP y usando el método de superposición atómica. Dichos resultados se

comparan con valores experimentales obtenidos en nuestro laboratorio y/o publicados en la literatura. Por su parte, en la última columna se muestra el incremento en el tiempo de vida respecto al correspondiente tiempo de vida calculado en el *bulk*. En ese sentido, cabe mencionar que la comparación se efectúa entre valores de los tiempos de vida calculados usando la misma aproximación; por ejemplo: $\tau_{\text{calc LDA-BN}}^{\text{vac}} / \tau_{\text{calc LDA-BN}}^{\text{bulk}}$.

TABLA 3: TIEMPO DE VIDA PARA MONOVACANCIAS EN DIFERENTES TIPOS METALES PERFECTOS. EN LA COLUMNA τ_{exp} SE LISTAN VALORES MEDIDOS EXPERIMENTALMENTE, EL PRIMER VALOR CORRESPONDE AL MEDIDO EN NUESTRO LABORATORIO Y LOS RESTANTES CORRESPONDEN A LOS REPORTADOS EN LA LITERATURA. EN LA ÚLTIMA COLUMNA SE MUESTRA EL INCREMENTO PORCENTUAL EN EL TIEMPO DE VIDA RESPECTO AL CORRESPONDIENTE TIEMPO DE VIDA CALCULADO EN EL *BULK* SE COMPARAN LOS DATOS QUE SE OBTUVIERON USANDO EL MISMO MÉTODO DE APROXIMACIÓN.

elemento	τ_{exp} (ps)	τ_{calc} (ps)		Incremento (%)	
		LDA-BN	GGA-AP	LDA-BN	GGA-AP
Mg	253 / 244 ^a	299	292	28	29
Al	240 / 235 ^a , 244 ^b , 248 ^a	244	230	45	44
Cr	- / 150 ^b	179	187	77	62
α -Fe	- / 175 ^b	177	183	77	64
Cu	160 / 168 ^a , 170 ^a , 180 ^a	168	199	54	53
Zn	- / 220 ^b	199	228	44	42

^a Datos obtenidos de Ref. [16] ^b Datos obtenido de Ref. [17]

Nuevamente en la Tabla 3 se puede observar que los valores de tiempo de vida del positrón obtenidos con la aproximación GGA-AP son superiores a los obtenidos con la aproximación LDA-BN para los elementos de transición mientras que se observa el comportamiento inverso para los elementos alcalino-térreos y los metálicos del Grupo III A. Sin embargo, a diferencia de los resultados obtenidos para el cálculo de tiempo de vida en el *bulk*, en este caso los valores calculados con la aproximación LDA-BN son los que más se aproximan a los valores experimentales. Por otra parte, y para ambas aproximaciones, se observa que el tiempo de vida del positrón en monovacancias sufre un incremento respecto al *bulk* que puede variar entre un 30 y algo más de un 70% (ver detalles en Ref. [19]). Este incremento porcentual se encuentra, también, dentro de la variación observada experimentalmente. Además, se puede observar que el porcentaje del incremento en el tiempo de vida no parece ser muy sensible a la aproximación utilizada (con excepción del Cr y del α -Fe cuya diferencia es del orden de un 15%, para el resto dicha diferencia no supera el 2%). En la

Fig. 2, se muestra la función de onda del positrón para el Cu con una monovacancia presente. En dicha figura se puede apreciar que la función de onda del positrón se localiza fuertemente en el defecto y se hace prácticamente cero en el resto del sólido.

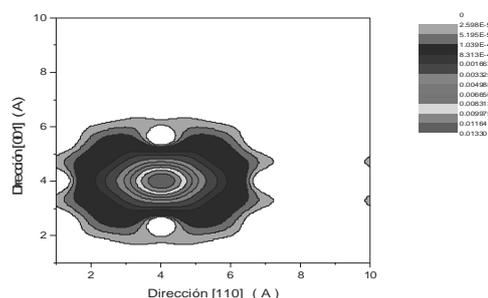


Fig. 2 Función de onda del positrón para una monovacancia en una red de Cu

Tiempo de vida en aglomerados de vacancias

Por último, se estudió la variación del tiempo de vida del positrón para un proceso de aglomeración de vacancias en los elementos puros estudiados. En las Fig. 3 (a-f) se representan gráficamente las evoluciones del tiempo de vida del positrón en función de la cantidad de vacancias que posee el aglomerado para cada uno de los metales puros estudiados. Además, en cada panel de la figura se representa la evolución de τ para las dos aproximaciones consideradas.

En los seis paneles de la Fig. 3 se puede apreciar que todas las evoluciones del parámetro tiempo de vida muestran un comportamiento similar. La característica más notable de todas las evoluciones del tiempo de vida con el número de vacancias presentes en el aglomerado es que los valores calculados con la aproximación LDA-BN muestran un comportamiento asintótico mientras que los calculados con la aproximación GGA-AP parecen crecer sostenidamente a medida que aumenta el número de vacancias en el aglomerado. Para aglomerados que contienen menos de 10 monovacancias, los valores de tiempo de vida obtenidos con las aproximaciones LDA-BN y GGA-AP difieren muy poco y su comportamiento es muy similar, la diferencia comienza a ser notoria por encima de dicho número de vacancias. Este comportamiento podría atribuirse al hecho que para un número de vacancias en el aglomerado superior a la decena, la aproximación de gas de electrones homogéneo que utiliza el modelo GGA-AP no es suficientemente buena. Por su parte, el valor asintótico del tiempo de vida que se obtiene al usar la aproximación LDA-BN parecería estar situado en valores superiores a los 400ps, independientemente del metal estudiado. En la literatura, se menciona que 500ps es el valor que corresponde al valor límite para densidad cero de la tasa de aniquilación de positrones [19]. Las desviaciones de la “curva” mostrada en la Fig. 3 (trazada al solo efecto de brindar una ayuda visual) estarían reflejando la estructura discreta de los aglomerados.

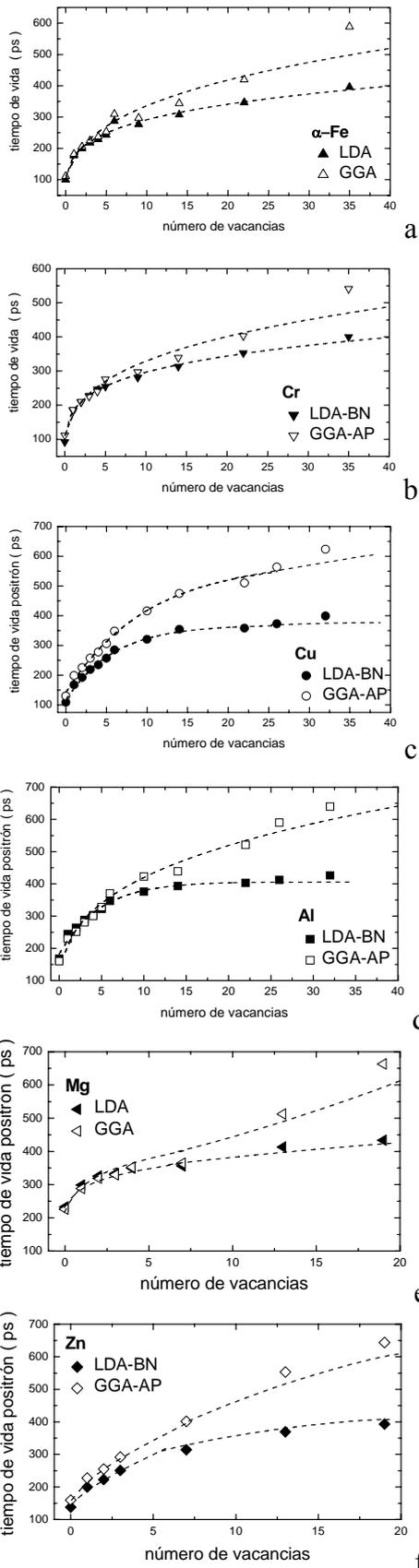


Fig. 3 (a-f): Evoluciones del tiempo de vida del positrón en función de la cantidad de vacancias que posee el aglomerado para cada uno de los elementos considerados en este trabajo. Las líneas de trazos representan solo una ayuda visual

IV. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se estudió en forma sistemática usando cálculos a primeros principios la evolución del parámetro tiempo de vida del positrón a medida que se produce la aglomeración de vacancias en diversos metales puros utilizando dos aproximaciones, la aproximación de densidad local con un factor de *enhancement* propuesto por Boronski-Nieminen (LDA-BN) y la aproximación de gradiente generalizado con el factor de *enhancement* propuesto por Arponen-Pajanne (GGA-AP).

Para el caso de metales perfectos (*bulk*) se encontró que:

La aproximación GGA-AP produce valores de tiempo de vida más próximos a los experimentales.

Para los metales de transición, los cuales poseen electrones en la capa d, los valores obtenidos con la aproximación GGA-AP son más altos que los obtenidos con la LDA-BN. Sin embargo, para el resto de los metales esta tendencia es la contraria.

Para el caso de metales con monovacancias se encontró que:

La aproximación LDA-BN produce valores de tiempo de vida más cercanos a los experimentales.

También en este caso, los tiempos de vida para los metales de transición calculados usando la aproximación GGA-AP son más altos que los obtenidos con la LDA-BN mientras que para el resto de los elementos sucede lo contrario.

Como trabajo futuro se prevé tener en cuenta la relajación de los iones vecinos a la monovacancia con el fin de reproducir más fielmente el proceso de aniquilación del par electrón-positrón en presencia de una monovacancia.

Para el caso de aglomerado de monovacancias se encontró que:

Los resultados obtenidos para aglomerados con tamaños menores a 10 monovacancias muestran que los valores de los tiempos de vida obtenidos con las aproximaciones LDA-BN y GGA-AP difieren muy poco y presentan un comportamiento muy similar.

Para aglomerados con tamaños superiores a las 10 vacancias los valores obtenidos con la aproximación GGA-AP continúan creciendo, mientras que los calculados con la aproximación LDA-BN alcanzan un valor máximo de saturación. Dicho valor asintótico parecería estar alrededor de los 400ps, independientemente del elemento considerado.

También en este caso, se prevé a futuro realizar los cálculos considerando la relajación de los iones vecinos al aglomerado.

Referencias

1. A. Dupasquier, A.P. Mills Jr (ed) 1995 *Positron Spectroscopy of Solids* (Amsterdam: IOS)
2. R. West *Adv. Phys.* **22** 263 (1973)
3. M.J. Puska, R.M. Nieminen *Rev. Mod. Phys.* **66** 841 (1994)
4. E. Boronski, R.M. Nieminen *Phys. Rev. B* **34** 3820 (1986).

5. R.M. Nieminen, E. Boronski, L. Lantto, *Phys. Rev. B* **32**, 1377 (1985).
6. M.J. Puska, R.M. Nieminen, *J. Phys. F* **13**, 333(1983).
7. F. Plazaola, A. P. Seitsonen, M. J. Puska, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8809 (1994).
8. G.E. Kimball, G.H. Shortley, *Phys. Rev.* **45** 815 (1934).
9. J. Arponen, E. Pajanne, *Proc. 7th Int. Conf. on Positron Annihilation* vol 7, (1985) ed P C Jain, R M Singru and K P Gopinathan (Singapore: World Scientific) p 21.
10. B. Barbiellini, M.J. Puska, T. Korhonen, A, Harju, T. Torsti, R.M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **53** 16201 (1996).
11. B. Barbiellini, M.J. Puska, T. Torsti, R.M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **51** 7341 (1995).
12. T. Torsti, T. Eirola, J. Enkovaara, T. Hakala, P. Havu, V. Havu, T. Höynälänmaa, J. Ignatius, M. Lyly, I. Makkonen, T. T. Rantala, J. Ruokolainen, K. Ruotsalainen, E. Räsänen, H. Saarikoski, M. J. Puska, *Phys. Status Solidi B* **243**, 1016 (2006).
13. J. Donohue *The Structures of the Elements* (1974) New York: Wiley
14. C. Kittel *Introduction to Solid State Physics* (1996) New York: Wiley
15. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin 1976 *Solid State Physics* (Philadelphia, PA: Saunders College).
16. P. Folegati, I. Makkonen, R. Ferragut, M.J. Puska, *Phys Rev B* **75** 054201 (2007)
17. J M Campillo, E Ogando, F Plazaola, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 176222 (2007)
18. M. J. Puska, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 3455 (1991)
19. P. Hautajarvi and C. Corbel en *Positron Spectroscopy of Solids* Dupasquier A and Mills A P Jr (ed) 1995 (Amsterdam: IOS) p 491