

Universidad de Buenos Aires Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Compositos elastoméricos estructurados: estudio de los efectos magneto-piezoresistivos y su aplicación en dispositivos piezométricos

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Autor

José Luis Mietta

Directores de Tesis

Ricardo Martín Negri Pablo Ignacio Tamborenea

Consejera de estudio

Sara Aldabe Bilmes

Lugar de trabajo

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energia Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires

Ciudad Autónoma de Buenos Aires Fecha de defensa: 1 de julio de 2016

A esos chicos que desarman un juguete, solo para averiguar como funciona ...

The important thing is not to stop questioning. Curiosity has its own reason for existence. One cannot help but be in awe when he contemplates the mysteries of eternity, of life, of the marvelous structure of reality. It is enough if one tries merely to comprehend a little of this mystery each day. Never lose a holy curiosity ... Don't stop to marvel.

Albert Einstein, 1955

Agradecimientos

Al Dr. Martin Negri, por proponerme hacer este trabajo, por los consejos dentro y fuera del laboratorio, y por enseñarme que lo importante no es saber sino entender. A él, mi eterno agradecimiento.

Al Dr. Pablo Tamborenea, por aceptarme como tesista y permitirme entrar al mundo de la programación, una asignatura pendiente.

A mi consejera de estudio, Dra. Sara Aldabe Bilmes, por contribuir a la completitud de mi formación doctoral.

A mis padres, por su amor incondicional, por su sacrificio, y por enseñarme a no renunciar a los sueños.

A Johanna, mi copiloto de vida, por iluminarme con su sonrisa y ayudarme a ser una mejor persona.

A mi hermano.

A mis abuelos.

A German, por estar siempre.

A los chicos del laboratorio, Mariano y Leila, por su apoyo.

A los miembros del Jurado por sus valorables sugerencias a la versión original del manuscrito.

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, por la excelente formación recibida.

A todos aquellos de los que aprendí.

Compositos elastoméricos estructurados: estudio de los efectos magneto-piezoresistivos y su aplicación en dispositivos piezométricos

RESUMEN

Los Compositos Elastoméricos Estructurados (SEC, por sus siglas en inglés) están formados por dispersiones de material inorgánico en una matriz elastomérica, en la cual se inducen propiedades anisotrópicas. La presente Tesis consta de un estudio experimental y teórico de sistemas SEC.

En los sistemas experimentales estudiados, partículas que son simultáneamente magnéticas y conductoras de la electricidad se encuentran dispersas en polidimetilsiloxano (PDMS). La estructuración del material (por formación de cadenas de material inorgánico en la matriz polimérica) se logra curando la dispersión en presencia de un campo magnético intenso.

El estudio experimental comenzó con la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita (NPs) y la formación de agregados micrométricos NPs/plata, que están en estado superparamagnético y son conductores óhmicos. El sistema SEC obtenido luego del curado presenta piezoresistividad (la resistividad eléctrica, ρ , es función de la tensión mecánica aplicada) y magnetoresistencia (ρ es función del campo magnético aplicado luego del curado del material). En esta Tesis se ha desarrollado también un sensor de tensión mecánica basado en dicho SEC, incluyendo la implementación de contactos, encapsulamiento y la calibración de su respuesta.

Estos sistemas pueden presentar Anisotropía Eléctrica Total (TEA, por sus siglas en inglés), es decir, conductividad eléctrica apreciable únicamente en una dirección espacial, la de aplicación del campo magnético durante la preparación. El estudio teórico comienza con el análisis mediante simulaciones Monte Carlo de cómo los parámetros estructurales de los sistemas SEC influyen en la probabilidad de obtener TEA. En dichas simulaciones se computó la probabilidad de percolación en cada una de las direcciones características del material estructurado. En la segunda etapa teórica se desarrolló un modelo constitutivo de la respuesta piezoresistiva anisotrópica bajo la condición de TEA. Finalmente, se extendió dicho modelo con el fin de predecir la respuesta magnetoresistiva observada.

Palabras Claves: Piezoresistividad, Magnetoresistencia, Percolación, Monte Carlo, Composito, Anisotropía.

Structured elastomeric composites: study of magneto-piezoresistive effects and their application in piezometric devices

ABSTRACT

Elastomeric Structured Composites (SEC) are formed by inorganic material dispersions in an elastomeric matrix, in which anisotropic properties are induced. This Thesis presents an experimental and theoretical study of SEC systems.

In the studied experimental systems, particles which are simultaneously magnetic and electrically conductive are dispersed in polydimethylsiloxane (PDMS). The structuring of the material (by formation of chains of inorganic material in the polymer matrix) is achieved by curing it in the presence of an intense magnetic field.

The experimental study started with the synthesis and characterization of magnetite nanoparticles (NPs) and aggregate formation of micrometer NPs/silver, which are in a superparamagnetic state and are ohmic conductors. The SEC system obtained after curing has piezoresistivity (the electrical resitivity, ρ , is a function of applied stress) and magnetoresistance (ρ is a function of a magnetic field applied after curing). In this Thesis it has been developed also a mechanical stress sensor based on that SEC, including the implementation of contacts, encapsulation and calibration of the response.

These systems may present Total Electrical Anisotropy (TEA), that is, appreciable electrical conductivity only in one spatial direction, the one of application of the magnetic field during preparation. The theoretical study starts with the analysis by Monte Carlo simulations of how the structural parameters of SECs influence the probability of TEA. In these simulations the percolation probability in each of the characteristic directions is computed. In the second theoretical stage a constitutive model of the anisotropic piezoresistive response under conditions of TEA has been developed. Finally, this model is extended in order to predict the observed magnetoresistance response.

Keywords: Piezoresistivity, Magnetoresistance, Percolation, Monte Carlo, Composite, Anisotropy.

Publicaciones y Patentes

Los principales resultados presentados en esta Tesis Doctoral fueron publicados en los siguientes artículos:

- J. L. Mietta, G. Jorge y R. M. Negri, Smart Materials and Structures, 23, 8, 085026, 2014.
- J. L. Mietta, R. M. Negri y P. I. Tamborenea, The Journal of Physical Chemistry C, 118, 35, 20594–20604, 2014.
- J. L. Mietta, P. I. Tamborenea y R. M. Negri, Soft Matter, 12, 2, 422–431, 2016.

Asimismo el CONICET solicitó la siguiente patente de invención:

 J. L. Mietta, R.M. Negri y G. Jorge – Arreglo de sensores de presión y campo magnético, basados en materiales magnetoreológicos, elásticamente flexibles y anisotrópicos formados por alineación de nanopartículas híbridas magneto-metálicas – EXP. INPI N° 20120103933, Trámite 12184583.

Índice

1.	Introducción		
2.	Ma	teriales y Métodos experimentales	11
	2.1.	Síntesis del material de relleno	11
		2.1.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita	11
		2.1.2. Síntesis de micropartículas magnetita-plata	12
	2.2.	Preparación de compositos PDMS–Fe ₃ O ₄ [Ag]	14
	2.3.	Propiedades mecánicas	17
	2.4.	Piezoresistencia y magnetoresistencia de composito PDMS-	
		$\operatorname{Fe_3O_4[Ag]}$	18
	2.5.	Efecto de H sobre la conductividad del relleno Fe ₃ O ₄ [Ag] \cdot .	20
3.	Sen	sor de tensión flexible	21
	3.1.	Fabricación del sensor de tensión	21
		3.1.1. Implementación de contactos eléctricos	21
		3.1.2. Empaquetamiento del arreglo de sensores	22
	3.2.	Caracterización de los contactos eléctricos	23
	3.3.	Sensor: respuesta y figuras de mérito	25
		3.3.1. Respuesta piezoresistiva	25
		3.3.2. Comportamiento dinámico: sensorgramas	28
		3.3.3. Ciclos de conmutación corriente–potencial	29
		3.3.4. Efecto termoresistivo	29
		3.3.5. Resistencia química	31
4.	Ani	sotropía Eléctrica Total (TEA): Marco Teórico	33
	4.1.	Conceptos de Probabilidad y Estadística	33
	4.2.	Teoría de Percolación	38
		4.2.1. Introducción	38
		4.2.2. Descriptores de un sistema percolativo	43
	4.3.	$Percolación \ en \ materiales \ compuestos \ anisotrópicos \ . \ . \ .$	47
	4.4.	Simplificación geométrica del sistema SEC en el estudio de la	
		TEA	49

5.	Ani	sotropía Eléctrica Total: Materiales y métodos	
	nun	nericos Detino eita de la markakilida da manada eita	57
	0.1. ธ.ว	Algoritmo	57
	J.Z.	Algoritmo 5.2.1 Construisión computacional del sistema de commentes	99
		de rectas percolantes	60
		5.2.2 Estudio de conectividad	60 60
		5.2.2. Cómputo de la probabilidad de percelación	60 62
		5.2.4. Validación del algoritmo	62
6.	Ani	sotropía Eléctrica Total: Validación del algoritmo	67
	6.1.	Validación del algoritmo y de predicciones teóricas	67
	6.2.	Evidencia numérica de predicciones teóricas	74
7.	Ani	sotropía Eléctrica Total: Simulaciones relacionadas con	
	\mathbf{los}	materiales SECs preparados	81
	7.1.	Simulaciones en sistemas anisotrópicos:	
		algunas consideraciones	82
	7.2.	Efecto de la asimetría del sistema	83
	7.3.	Efecto de los parámetros estructurales	85
		7.3.1. Effecto de σ_{θ}	85
		7.3.2. Efecto de σ_{ℓ}	90
		7.3.3. Effecto de $\langle \ell \rangle$	93
	7.4.	Efecto del tamaño del sistema	96
8.	Res	puesta piezoresistiva: experimentos, modelado y simula-	
	c_{10}		99 100
	8.1.		100
	8.2.	Resistencia elèctrica de columnas conductoras formadas por	109
		pseudo-cadenas cuasi-anneadas	10Z
		8.2.1. Resistencia por tuneleo electronico, R_{tunnel}	107
		8.2.2. Modelado de $x(F)$ - Caracterización mecanica de la matriz polimérica	110
	83	Ajustes de los resultados experimentales para el SEC de refe-	110
	0.0.	rencia	113
	8.4.	Influencia de la elasticidad matricial, E , barrera de tuneleo	
		relleno-polímero, φ , y la distancia media de tuneleo, x_o , sobre	
		R_{tunnel}	118
9.	Res	puesta magnetoresistiva: experimentos, modelado y si-	
	mul	laciones	121
	9.1.	Introducción	122

	9.2.	Modelc)	125
		9.2.1.	Formalismo circuital	125
	9.3.	Resulta	ados y discusión	134
		9.3.1.	Comportamiento experimental magnético y magneto- resistivo del material SEC de referencia (Fe ₃ O ₄ [Ag]– PDMS)	134
		9.3.2.	Simulaciones de la respuesta magnetoresistiva para SECs en estado superparamagnético	138
		9.3.3.	Extensión del modelo a sistemas con magnetización bloqueada	140
10.	Con	clusion	les Generales	147
A.	Teo	ría del	Grupo de Renormalización en el Espacio Real	151
	A.1.	Genera	lidades	151
	A.2.	Escalad	lo de la probabilidad de percolación	155
в.	Teo	ría de g	grafos	159
	B.1.	Definic	iones	159
	B.2.	Estudio	o de conectividad en grafos	160
C.	Mod	ielos de	e elasticidad	163
	C.1.	Modelc) de Neo-Hooke	163
	C.2.	Modelc) de Hooke	166
	C.3.	Modelc) de Hooke diferencial	167
	C.4.	Modelc) de Mooney–Rivlin (M–R)	168
Bil	bliog	rafía		169
\mathbf{Lis}	Lista de acrónimos 1			191

Índice de figuras

1.1.	Ejemplo de ferrofluido	3
1.2.	Comparación esquemática de compositos isotrópicos y aniso- trópicos	4
1.3	Estructura interna del SEC	6
1.4.	Anisotropía Eléctrica Total (TEA) y TEA <i>local</i>	8
2.1.	Esquema experimental utilizado para la síntesis de nanopar-	19
0.0		13
2.2.	Esquema de sintesis de microparticulas magnetita-plata	14
2.3.	Equipo utilizado para el curado del composito de PDMS-	15
94	Feguera de la formación de una red entrecruzada a través de	10
2.4.	la reacción de hidrosililación en materiales basados en PDMS.	16
2.5.	Analizador de textura	17
2.6.	Dispositivo experimental utilizado para la medición de la res-	
	puesta piezoresistiva de los compositos	18
2.7.	Esquema del sistema experimental utilizado para la medición	
	de la respuesta magnetoresistiva de los compositos	19
2.8.	Esquema del sistema experimental utilizado para la medición	
	del efecto de la tensión y el campo magnético sobre la con-	90
	ductividad del polvo $Fe_3O_4[Ag]$.	20
3.1.	Fabricación del sensor flexible de tensión mecánica	23
3.2.	Comportamiento piezoresistivo de los contactos eléctricos	24
3.3.	Calibración del sensor	26
3.4.	Observación directa de separación relleno–matriz polimérica .	27
3.5.	Sensorgrama del sensor de tensión	29
3.6.	Ciclos de conmutación del sensor	30
3.7.	${\rm Efecto}$ de la temperatura sobre la respuesta del sensor de tensión.	31
4.1.	"El cocinero distraído" - Percolación en una bandeja de galletitas	39
4.2.	Grupos de sitios en sistema percolativo de sitios	40

4.3.	Efecto de la fracción de ocupación en percolación de sitio	41
4.4.	Percolación en el continuo de discos aleatorios	42
4.5.	Estructura fractal en sistemas percolativo de sitio	44
4.6.	Distribución angular para las pseudo-cadenas en el SEC de referencia	50
4.7.	Distribuciones de longitudes y diámetros medidos a mitad de longitud para las pseudo-cadenas en el SEC de referencia	51
4.8.	Esquema conceptual de la aproximación de las pseudo-cadenas por segmentos de rectas	53
5.1.	Error del estimador de la probabilidad de percolación	59
5.2.	Sub–sistema de dos segmentos de rectas que se intersectan	61
5.3.	Esquema del algoritmo utilizado para el estudio percolativo de segmentos de rectas bajo distribución isotrópica	63
5.4.	Componentes horizontal y vertical de un segmento de recta	64
6.1.	Configuraciones para sistemas isotrópicos cuadrados de seg- mentos de rectas percolantes	68
6.2.	Distribución de valores de anisotropía macroscópica para un	
	sistema cuadrado	69
6.3.	Distribución de valores de probabilidad de percolación	70
6.4.	Convergencia de la estimación de la probabilidad de percolación	71
6.5.	Curvas de probabilidad de percolacion en sistemas cuadrados	=0
0.0	isotrópicos de segmentos de rectas percolantes.	72
0.0.	Escalado de la densidad percolativa crítica y el desvio estandar	73
6.7. C.O	Determinación de $\langle \Phi \rangle_{\infty,r=1,\ell}$ para diferentes valores de ℓ	74
0.8.	Evidencia numerica de la dependencia de la densidad crítica	75
6.0	Efecto de las intersocciones evo perimetrales en las curvas de	10
0.5.	probabilidad de percolación	76
6.10.	Tamaño medio de <i>cluster</i> en función de la densidad de seg-	
	mentos de recta	76
6.11.	Comportamiento de P_{SC} y \wp	77
6.12.	Valores de \wp^H , \wp^V , \wp^{HX} y \wp^U para un sistema de segmentos de rectas percolantes cuadrado isotrópico con con $\ell = 1000$ y	
	L = 1750	79
6.13.	Dependencia de las diferentes probabilidades de percolación a la densidad crítica con el tamaño del sistema	80
7.1.	Efecto de la asimetría del sistema en la TEA	84
7.2.	Efecto de σ_{θ} en las distribuciones angulares de los segmentos	
	de recta	85

7.3.	Ejemplo de realizaciones Monte Carlo para diferentes valores de σ_{θ}	86
7.4.	Efecto de σ_{θ} sobre la anisotropía macroscópica	87
7.5	Efecto de σ_{θ} en las curvas de probabilidad de percolación	88
7.6.	Efecto de σ_{θ} en la probabilidad de percolación sólo-horizontal	89
7.7.	Efecto de σ_{ℓ} en las distribuciones de longitud de los segmentos	
	de recta	90
7.8.	Ejemplo de realizaciones Monte Carlo para diferentes valores de σ_{ℓ}	91
7.9.	Efecto de σ_ℓ sobre la anisotropía macroscópica	92
7.10	. Efecto de σ_{ℓ} en la probabilidad de percolación sólo-horizontal	93
7.11	. Efecto de $\langle \ell \rangle$ en las distribuciones de longitud de los segmentos	
	de recta	94
7.12	. Efecto de $\langle\ell\rangle$ en la probabilidad de percolación sólo–horizontal	94
7.13	. Ejemplo de realizaciones Monte Carlo para diferentes valores	
	$\det \langle \ell \rangle$	95
7.14	. Efecto de $\langle\ell\rangle$ sobre la anisotropía macroscópica $\ .\ .\ .\ .$	96
7.15	. Efecto del tamaño del sistema en la TEA	97
8.1.	ECC y LCC en sistemas SEC	03
8.2.	Representación de los parámetros del modelo de piezoresistencia. 10	07
8.3.	Mecanismos principales involucrados en la respuesta piezore- sistiva del material SEC	08
8.4.	Tuneleo electrónico a través de superficies hemiesféricas	09
8.5.	Respuesta elástica de la matriz polimérica PDMS 1:10 1	12
8.6.	Respuesta piezoresistiva del material SEC y ajuste del modelo	
	constitutivo	15
8.7.	Fragmentaciones internas de las pseudo-cadenas	16
8.8.	Efecto del valor de γ sobre parámetros estructurales recuperados 1	17
8.9.	Efecto de E y $x_o\gamma$ en la respuesta piezo resistiva del SEC. $$. $$. 1	19
9.1.	Efecto de la compresión y el campo magnético en la conduc-	
	tividad eléctrica del relleno $Fe_3O_4[Ag]$ 12	29
9.2.	Deformación magneto-elástica de un bloque de material elas- tomérico.	31
9.3.	Curva de magnetización del relleno Fe ₃ O ₄ [Ag]	35
9.4.	Relajación elástica y magnetoresistiva del SEC 13	36
9.5.	Respuesta magnetoresistiva del SEC $Fe_3O_4[Ag]$ -PDMS 4.2 %	
	v/v	37
9.6.	Curvas simuladas de R_{tunnel}/R^* en función de H para SECs en estado superparamagnético	39

9.7.	Efecto del campo coercitivo en curvas simuladas de R_{tunnel}/R^{\star}	
	en función de H para SECs ferromagnéticos \hdots	141
9.8.	Efecto de la cuadratura en curvas simuladas de R_{tunnel}/R^{\star} en	
	función de H para SECs ferromagnéticos	143
9.9.	Efecto de K en curvas simuladas de R_{tunnel}/R^{\star} en función de	
	H para SECs ferromagnéticos	144
9.10.	Efecto de $(x^{\star}\gamma)$ en curvas simuladas de R_{tunnel}/R^{\star} en función	
	de H para SECs ferromagnéticos $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	145
$\Delta 1$		
<i>n</i>	Transformation de renormalización para $p < p_{\infty}$	153
A.2.	Transformación de renormalización para p < p_{∞}	$\begin{array}{c} 153 \\ 154 \end{array}$
A.2. A.3.	Transformación de renormalización para $p < p_{\infty}$	$153 \\ 154 \\ 155$
A.1. A.2. A.3.	Transformación de renormalización para $p < p_{\infty}$	153 154 155
A.2. A.3. B.1.	Transformación de renormalización para $p < p_{\infty}$	153 154 155 161
A.1. A.2. A.3. B.1. B.2.	Transformación de renormalización para $p < p_{\infty}$ Transformación de renormalización para $p > p_{\infty}$ Configuraciones percolantes en una celda con $b = 2$ Grafos y sistemas percolativos de segmentos de rectasAlgoritmo DFS	153 154 155 161 161
A.1. A.2. A.3. B.1. B.2.	Transformación de renormalización para $p < p_{\infty}$	153 154 155 161 161

Índice de Tablas

8.1.	Definición de los símbolos usados en el modelado de la <i>piezo-</i>	
	resistencia en los sistemas SEC	102
9.1.	Definición de los símbolos usados en el modelado de la mag-	
	netoresistencia en los sistemas SEC	124

Capítulo 1 Introducción

We live in a society exquisitely dependent on science and technology, in which hardly anyone knows anything about science and technology.

Carl Sagan, 1990.

RESUMEN: En esta Introducción se describe el Estado del Arte de la temática de trabajo y se enuncian los objetivos principales a desarrollar en los capítulos siguientes.

En ciencia de materiales reciben el nombre de materiales compuestos o compositos aquellos formados por la unión de dos o mas materiales para conseguir la combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, resistencia a las altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza y conductividad eléctrica, entre otras propiedades [1]. Actualmente se acepta que un material es compuesto cuando cumple las siguientes características, a saber: (i) está formado por dos o más componentes distinguibles físicamente, (ii) presenta varias fases químicamente distintas, insolubles entre sí y separadas por una interfase, (iii) al menos una de sus propiedades difiere de la simple suma de las propiedades de sus componentes (sinergia). No pertenecen a los materiales compuestos aquellos materiales polifásicos en los que mediante un tratamiento térmico no degradativo se cambian la composición de las fases presentes (e.g. aleaciones metálicas) [2].

La aparición y el desarrollo de los materiales poliméricos puede considerarse una de las grandes revoluciones del siglo pasado en lo referente a la ciencia y tecnología de materiales. Los avances conseguidos en los métodos de producción de estos materiales, unidos a sus excelentes características, hicieron que fueran rápidamente aceptados y empleados por el sector industrial y el de la construcción. El perfeccionamiento de estas características fue el siguiente paso en la consecución de materiales cada vez más adecuados a las necesidades productivas. De esta forma, la preparación de materiales compuestos basados en el refuerzo de materiales poliméricos con fibras y rellenos inorgánicos es, sin duda, un excelente ejemplo de dicho perfeccionamiento [3, 4].

Un caso particular de los compositos basados en matrices poliméricas son aquellos en los que el relleno presenta una arquitectura definida. Para fijar ideas, podemos considerar las resinas reforzadas con CNT (*Carbon Nanotubes*, Nanotubos de Carbono). Estos materiales son ampliamente conocidos y utilizados por su excelente resistencia mecánica [5]. Mas aún, alterando el proceso de preparación del composito (*e.g.* mediante extrusado mecánico [6] o ablación con láser [7]) puede inducirse una orientación preferencial de las fibras de carbono. De esta forma el material presenta *anisotropía estructural*, que puede inducir anisotropía mecánica, eléctrica, óptica, etc. [5, 8–10].

Otra estrategia para la obtención de estructuras anisotrópicas consiste en la utilización de rellenos magnetoactivos. Para ejemplificarlo, puede considerarse a los *ferro-fluidos*, que consisten en una matriz líquida (agua, solvente orgánico, aceites), un relleno nano-particulado magnéticamente activo (hierro, magnetita, hematita) y un surfactante (ácido oleico, hidróxido de tetrametilamonio, ácido cítrico) para evitar la sedimentación del relleno. Por aplicación de un campo magnético externo, el relleno se magnetiza y se organiza siguiendo las lineas de campo magnético. La Figura 1.1 muestra un ferrofluido de magnetita en agua sobre una superficie de vidrio con un imán permanente debajo. La configuración de equilibrio presenta picos con orientación radial, correspondiente a las lineas de campo magnético. Al quitar el campo magnético, y dada la reducida granulometría del relleno, el movimiento Browniano impulsa la dispersión de éste, volviendo a la configuración isotrópica original [11, 12]. Los ferrofluidos fueron desarrollados por Steve Papell en la NASA en los años 60's [13] y, dadas sus propiedades magnetoreológicas (cambio de sus propiedades reológicas por aplicación de un campo magnético externo) que les permite a estos materiales absorber impacto y vibraciones, actualmente son utilizados principalmente en ingeniería mecánica y civil, instrumentación analítica y bioingeniería (desarrollo de prótesis ortopédicas) [14, 15].

Pueden realizarse dos modificaciones conceptualmente inmediatas sobre sistemas ferro-fluídicos, a saber: (i) utilización de rellenos micro-particulado y (ii) reemplazo de la matriz fluida por una matriz rígida (de variado carácter elástico). La primera de esas modificaciones implica que la agitación térmica deja de ser un fenómeno relevante al quitar el estimulo magnético externo. Sin embargo, en contrapartida, la segregación gravitatoria induce la segregación de fases. Por consiguiente, para mantener la estructuración del relleno al remover el estímulo magnético externo, se recurre a la segunda modificación, para lo cual pueden seguirse principalmente dos protocolos de preparación. El primero consiste en la disolución de la matriz polimérica en un solvente adecuado, dispersión del relleno, estructuración del mismo y remoción del solvente por evaporación [16, 17]. El segundo, en cambio, se basa en la dispersión del relleno en una matriz de bajo grado de entrecruzamiento, estructuración del relleno y, por último, incremento del grado de entrecruzamiento (proceso conocido como curado de la matriz) [18, 19].



Figura 1.1: Ferrofluido de magnetita en agua sobre superficie de vidrio con un imán permanente debajo.

Como se detallará mas adelante, los sistemas estudiados en el presente trabajo consisten en compositos formados por dispersiones de partículas conductoras y magnéticamente activas, dispersas en un polímero elastomérico no conductor preparados siguiendo el segundo de los protocolos mas arriba descritos. Los *elastómeros* son aquellos compuestos poliméricos que muestran un comportamiento elástico marcado. El término, que proviene de la condensación de polímero y elástico, es a veces intercambiable con el término *goma* que, en rigor, es más adecuado para referirse a productos *vulcanizados*.

El hecho de que la matriz polimérica aquí utilizada, PDMS (polydimethylsiloxane, polidimetilsiloxano), sea no conductora ubica a estos sistemas en una clasificación muy diferente de aquellos formados por matrices conductoras, típicamente PANI (polyaniline, polianilina), donde la conducción está dada por dicha matriz [20, 21]. Esto genera diferentes tipos de oportunidades y limitaciones para su aplicación en transistores de capa delgada [22, 23], micro-electrónica flexible [7], sistemas micro-electromecánicos [24, 25], sensores químicos [26], pieles electrónicas [27] y la construcción de electrodos transparentes para dispositivos fotovoltaicos y opto-electrónicos [28, 29]. Por ejemplo, al no ser necesario que la matriz sea conductora, es posible extender el espectro de posibilidades en cuanto a la naturaleza química de los polímeros empleados, con la oportunidad de optimizar la posibilidad de elegir entre distintas matrices según los requisitos necesarios y aplicaciones buscadas. Como ejemplo de lo anterior, basta comparar las distintas posibilidades ofrecidas por los sistemas basados en SBR (styrene-butadiene rubber, caucho estireno-butadieno) y PDMS, con diferentes propiedades mecánicas y estabilidades físico-químicas [16, 30].

Por otra parte, el hecho de que la matriz sea esencialmente un aislante implica la necesidad de incorporar partículas conductoras en proporciones superiores a un valor crítico por encima del cual haya conductividad eléctrica apreciable (superiores a la de la matriz). Según la naturaleza química y la morfología de las partículas empleadas (y de la matriz elegida), las concentraciones críticas pueden ser relativamente altas (por ejemplo 50 % p/p en el caso de compositos isotrópicos -*i.e.* no estructurados- de plaquetas de grafito en una matriz de PDMS [31]). Esto implica ciertas dificultades e inconvenientes. Por ejemplo, un factor importante a considerar es el aumento en los costos, tanto de materiales como del trabajo de síntesis en el caso de usarse nanomateriales diseñados ad hoc para la aplicación deseada. Otra dificultad es que el uso de altos niveles de partículas de relleno induce cambios importantes en las propiedades elásticas y tribológicas del composito con respecto a la matriz polimérica, desvirtuándose entonces las ventajas ofrecidas por la posibilidad de elegir el polímero. Estas dificultades son soslayadas por el uso de sistemas estructurados como los descritos mas arriba, y utilizados en este trabajo. La Figura 1.2 muestra esquemáticamente la diferencia estructural de compositos isotrópicos y anisotrópicos columnares.



Figura 1.2: Comparación esquemática de un composito isotrópico y anisotrópico con distribución columnar del relleno.

En efecto, la formación de arquitecturas anisotrópicas alineadas en una dirección específica reduce la concentración crítica para observar conducción eléctrica, pues favorece la percolación a través del material [32–38]. De esta forma, tanto en el presente trabajo como en otros anteriores de nuestro grupo [18, 24] se ha obtenido conductividad eléctrica en sistemas conteniendo proporciones de partículas de ~ 4 % v/v.

Corresponde señalar aquí que, en forma similar a lo introducido respecto a las resinas reforzadas con fibras de carbono, la formación de estructuras alineadas (formadas ahora por un número elevado de partículas de relleno) puede inducir diversas propiedades anisotrópicas en el material. En trabajos anteriores de nuestro grupo se describieron propiedades anisotrópicas concernientes con la elasticidad [18, 30], curvas de magnetización y resonancias magnéticas [18, 30]. Adicionalmente, si el relleno es conductor eléctrico (como en los sistemas que conciernen al presente trabajo), bajo las condiciones de preparación adecuadas, el material compuesto presentará conducción eléctrica anisotrópica [16, 18, 24], *i.e.* menor resistividad eléctrica en la dirección de orientación preferencial del relleno.

Cabe ahora describir en detalle el composito estructurado en el que se centrará la atención brindada en el presente trabajo, para luego enunciar los objetivos que serán desarrollados a lo largo de los capítulos siguientes. Los componentes que constituyen el material compuesto son, a saber:

- Relleno: micropartículas de magnetita-plata (en adelante referidas indistintamente como $Fe_3O_4[Ag] \circ \mu Ps$).
- Matriz polimérica: PDMS.

Por ello, se notará como PDMS- $Fe_3O_4[Ag]$ a dicho material. Los detalles de la síntesis del material de relleno y de preparación del composito se darán en el Capítulo 2. Por el momento nos limitaremos a puntualizar la estructura interna del mismo y las propiedades caracterizadas en trabajos anteriores, a modo de Estado del Arte. La caracterización completa del material de relleno, fue realizada previamente mediante una variada batería de técnicas, entre ellas, PXRD (*Powder X-Ray Diffraction*, Difracción de Rayos X de Polvos), VSM (Vibrating Sample Magnetometer, Magnetometría de Muestra Vibrante), SEM (Scanning Electron Microscopy, Microscopio Electrónico de Barrido), TEM (Transmission Electron Microscopy, Microscopio Electrónico de Transmisión), ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier en Reflectancia Total Atenuada), DR-UV-Vis (Diffuse reflectance UV-Visible Spectroscopy, Espectroscopía UV-Visible por Reflectancia Difusa), SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices Magnetometer, Magnetómetro de Dispositivos Superconductores de Interferencia Cuántica) y Voltamperometría de tres puntas. Los resultados de dichas caracterizaciones, detallados en trabajos previos de nuestro grupo [17, 18, 24], sugieren que la estructura interna de las μ Ps consiste en una matriz de plata metálica granular con agrupaciones de nanopartículas de magnetita en estado superparamagnético (referidas como NPs) dispersas en ella. Esta nano-estructura de las μ Ps, le confiere dos propiedades de relevancia: (i) comportamiento óhmico con muy baja resistividad eléctrica; (ii) superparamagnetismo a temperatura superior a la temperatura de bloqueo $T_B \approx 175$ K. Puede observarse que la primera de las características mencionadas está asociada al transporte eléctrico a través del metal noble, mientras que la segunda característica puede asociarse a la presencia de las NPs (puesto que éstas presentan dicho comportamiento magnético, mientras que el componente metálico presenta muy pobre comportamiento paramagnético).

Siguiendo el procedimiento descrito brevemente mas arriba, y que será detallado en el Capítulo 2, el relleno se mezcla con la matriz polimérica aún fluida, y posteriormente se cura en presencia de un campo magnético uniforme externo. Este proceso, por lo dicho, induce anisotropía interna en el composito. Haciendo uso de OM (*Optical Microscopy*, Microscopía Óptica) de baja magnificación, se observan estructuras de relleno orientadas en forma preferencial en dirección del campo magnético aplicado durante el curado del material. A lo largo del presente trabajo nos referiremos a esas estructuras como columnas. Incrementando la magnificación de la OM, o bien utilizando SEM de baja magnificación, se visualiza en mayor detalle la estructura interna de estas arquitecturas columnares. Las mismas están conformadas por estructuras catenarias (mas anchas en el medio y mas finas en los extremos) que se conectan. En este contexto denominaremos como pseudo-cadenas a dichas estructuras, y se hará referencia al material compuesto descrito como SEC (Structured Elatomeric Composite, Composito Elastomérico Estructurado).¹ La Figura 1.3 esquematiza la estructura interna del SEC bajo análisis.



Figura 1.3: Estructura interna del SEC.

Es importante destacar que dichas estructuras se observan solo bajo ciertos parámetros experimentales de preparación del material compuesto. Por

¹Agradezco a los Dres. Dmitry Borin y Thomas Gundermann (Technische Universität Dresden, Alemania), Xinglong Gong y Wang Yun (Intelligent Materials and Vibration Control Laboratory, China) por las formadoras charlas sobre estructura de materiales compuestos anisotrópicos.

ejemplo, si la concentración de relleno es muy elevada no se observa discretización en la arquitectura interna del relleno, sino que el mismo forma una red continua no homogénea con orientación preferencial en dirección de aplicación del campo magnético. Bajo el mismo razonamiento, si el tiempo de exposición al campo magnético externo y la intensidad del mismo son suficientemente elevados, se reducirá dramáticamente la cantidad de columnas orientadas. Estos hechos, intuitivamente razonables, han sido observados y estudiados tanto experimental como teóricamente en sistemas ferro-fluídicos [12, 39–41] como así también en compositos basados en resinas plastoméricas [42–45] y elastoméricas [18, 46–50].

En un trabajo anterior se prepararon compositos SEC PDMS-Fe₃O₄[Ag] con varias concentraciones de relleno [18]. Todos ellos fueron caracterizados por VSM, SEM, OM, SQUID, Texturometría y Voltamperometría de tres puntas, presentando muy baja resistividad eléctrica en dirección de la orientación preferencial del relleno. El de menor concentración de relleno (4.2%)v/v) presenta mayor anisotropía en todas las propiedades evaluadas. En particular, todas las muestras preparadas usando dicho contenido de relleno bajo las condiciones experimentales descritas en la Sección 2.2 presentaron conductividad eléctrica apreciable solamente en la dirección de orientación preferencial del relleno, condición que hemos dado en llamar TEA (Total Electrical Anisotropy, Anisotropía Eléctrica Total). Las Figuras 1.4-a y 1.4b muestran esquemáticamente el fenómeno de TEA en este tipo de materiales. Una propiedad aún más interesante puede surgir del análisis de la situación experimental mostrada en las Figuras 1.4-c y 1.4-d. Bajo condiciones experimentales aún más restringidas, el material puede exhibir TEA local, midiéndose corriente eléctrica no nula solo si los electrodos se ubican perfectamente alineados en las caras opuestas del composito anisotrópico. Obviamente la condición de TEA *local* implica TEA, pero no viceversa.

En otro trabajo previo de nuestro grupo [24], aprovechando la TEA, un SEC se utilizó para la implementación de conectores elásticos *bidimensionales* tipo Zebra[®] para la conexión de circuitos integrados en paralelo. Los conectores desarrollados permiten realizar conexiones en dos dimensiones, lo que constituye una clara mejora respecto a los conectores unidimensionales tradicionales [51, 52].

Los materiales compuestos formados por matrices no conductoras (e.g. cerámicas o poliméricas) con rellenos conductores de la electricidad pueden presentar, bajo las condiciones de preparación adecuadas, respuesta *piezore-sistiva* no nula, es decir, cambio en la resistencia eléctrica del material por aplicación de tensión mecánica. Al respecto, el lector puede encontrar en la literatura numerosos ejemplos de diferentes rellenos, como ser plaquetas de grafito [31, 53], CNTs [54–56], nanocables de metales noble [57], polvos metálicos [58, 59], grafeno [60] y polvos de óxidos conductores [61, 62].



Figura 1.4: (a y b) Anisotropía Eléctrica Total: se mide corriente no nula solo si los electrodos se ubican en la dirección de orientación preferencial del relleno. (c y d) Anisotropía Eléctrica Total local: Si la estructura del relleno es la adecuada, se mide corriente no nula solo si los electrodos se ubican perfectamente alineados en las caras opuestas del composito anisotrópico.

En cuanto a las aplicaciones tecnológicas, los materiales compuestos con rellenos conductores de la electricidad inmersos en una matriz elastomérica reportados hasta el momento presentan grandes inconvenientes que han hecho impracticable el desarrollo de sensores de tensión a partir de los mismos, impidiendo su aplicación en el campo de sensores para su comercialización, a saber: (i) no son *reversibles*, es decir que la respuesta piezoresistiva varía en forma irreversible a medida que se usa el material, haciendo inviable todo tipo de calibración, (ii) tienen fuerte dependencia con la temperatura de trabajo, una seria limitación para su aplicación práctica, (iii) utilizan gran porcentaje de partículas de relleno en el composito, lo que perjudica sus propiedades elásticas, rigidizándolo, (iv) en muchos casos las partículas de relleno utilizadas presentan características ferro o ferri-magnéticas, con lo cual el efecto de un posible campo magnético externo perdura aún después de eliminar dicho estímulo (*i.e.* no son magnéticamente reversibles), (v) presentan respuesta isotrópica o con ligera anisotropía, imposibilitando el desarrollo de sensores de mapeo de tensiones, (vi) resulta tecnológicamente difícil incorporar electrodos al material sensible sin que ésto deteriore la respuesta del mismo con el uso.

Combinando la piezoresistencia con la TEA de los sistemas SEC, pueden obtenerse materiales compuestos con respuesta piezoresistiva anisotrópica, observándose un cambio de la resistencia eléctrica del material por aplicación de tensión mecánica en dirección de la anisotropía estructural del relleno. Como resultará evidente para el lector, bajo la condición de TEA, en dirección ortogonal a la de orientación del relleno, el material se comporta básicamente como un aislante eléctrico (con muy altas resistividades eléctricas, asociadas a la matriz aislante) con nula respuesta piezoresistiva.

De lo dicho se desprende que una forma de superar los primeros cinco inconvenientes detallados mas arriba es la utilización de: (i) materiales que presenten con baja adherencia relleno-matriz, (ii) matrices poliméricas con reducido coeficiente de dilatación térmica, (iii) y (v) utilización de sistemas anisotrópicos, (iv) rellenos en estado paramagnético o superparamagnético a la temperaturas de operación del sensor. Todos estos factores son satisfechos por el SEC PDMS-Fe₃O₄[Ag] 4.2% v/v. En efecto, el Capítulo 3 desarrolla el primer objetivo de ésta Tesis: el diseño, fabricación y caracterización de un arreglo sensorial de tensión mecánica con respuesta piezoresistiva completamente anisotrópica y reversible basado en dicho sistema SEC.

Otra propiedad que ha sido escasamente estudiada es la TEA. Motivados por necesidades tecnológicas, el segundo objetivo principal del presente trabajo consiste en evaluar cuál es la influencia de los diferentes parámetros estructurales del material en la probabilidad de obtener sistemas SEC que exhiban TEA. El abordaje utilizado para tal fin está basado en el estudio de sistemas percolativos rectangulares de segmentos de rectas, considerando a la TEA como consecuencia directa de la anisotropía percolativa total (*i.e.* percolacion de los objetos solo en la dirección de orientación preferencial de éstos). Respecto a los antecedentes, Du et al. [63] han estudiado la conductividad eléctrica de sistemas compuestos con CNT modelándolos como segmentos de rectas de longitud fija y dispersión angular uniforme, focalizando su interés en sistemas cuadrados. Más recientemente, Zheng et al. [23] reportan simulaciones numéricas en sistemas percolativos tridimensionales de varillas cilíndricas con distribución angular isotrópica y anisotrópica. En ese artículo se evalúa el efecto de la relación de aspecto de los objetos percolantes, considerándolos idénticos. En el caso de sistemas anisotrópicos, consideran un tipo particular de distribución angular producido por la interacción de los objetos percolantes con un flujo. White y colaboradores [64] consideran sistemas de partículas interpenetrables con distribución angular anisotrópica, aplicado a transiciones percolativas en sistemas tridimensionales cúbicos. Mas allá de la naturaleza tridimensional de los sistemas estudiados y de las diferentes elecciones de las distribuciones angulares, la mayor diferencia respecto al presente estudio radica en que éstos trabajos no se focalizan en la TEA, sino en aspectos generales de la percolación. La diferenciación de las transiciones percolativas en las diferentes direcciones del material, en la que nos enfocaremos en los Capítulos 6 y 7, ha sido recientemente considerada para percolación de segmentos de rectas y otros objetos bidimensionales por Mertens y Moore [65]. El principal objetivo de dicho trabajo es introducir una nueva técnica de simulación para modelos de percolación en el continuo y, para el caso de sistemas de percolación de segmentos de rectas, sólo se computa el umbral de percolación para sistemas cuadrados macroscópicos con distribución angular isotrópica. En cambio, en la presente Tesis se evalúa la percolación de segmentos de rectas en sistemas rectangulares con distribuciones angulares y de longitud obtenidas experimentalmente a partir de muestras reales de sistemas SEC, explorando el efecto de dichas distribuciones en la probabilidad de obtener sistemas SEC con TEA.

Por otra parte, existen al momento muy escasos informes acerca del estudio experimental de la respuesta piezoresistiva de materiales SEC. Entre ellos, se destacan los trabajos pioneros de Bossis y colaboradores [33–35]. Mas escasos aún son los abordajes teóricos de dicho fenómeno. Así las cosas, el tercer objetivo principal de la presente Tesis es el desarrollo de un modelo constitutivo para la respuesta piezoresistiva totalmente anisotrópica de estos sistemas SEC con TEA. En particular, como se presentará en el Capítulo 8, se validará el modelo desarrollado para el caso del SEC PDMS–Fe₃O₄[Ag] 4.2% v/v, de interés tecnológico–ingenieril.

Por último, merecen especial atención aquellos SEC con rellenos conductores de la corriente eléctrica que exhiben adicionalmente actividad magnética apreciable (superpara, ferri o ferromagnetismo). Como fue publicado recientemente por otros investigadores [35, 44, 66] y por nuestro grupo [16– 18, 24], estos materiales pueden exhibir respuesta magnetoresistiva negativa: al aplicar un campo magnético externo sobre el material estructurado en dirección de la orientación preferencial del relleno se observa una disminución de la resistencia eléctrica en dicha dirección. En la medida de nuestro conocimiento, al momento no se dispone en literatura un modelo constitutivo para la comprensión de éste fenómeno en SECs, lo que constituye el último objetivo principal del presente trabajo. Este último aspecto de desarrolla en el Capítulo 9.

El lector notará que en muchas Figuras mostradas en la presente Tesis se emplean títulos de ejes y nomenclatura en inglés pues, en dichos casos, se mantuvieron las Figuras originales utilizadas en los artículos publicados en revistas internacionales.

Capítulo 2

Materiales y Métodos experimentales

A scientist in his laboratory is not a mere technician: he is also a child confronting natural phenomena that impress him as though they were fairy tales

Maria Salomea Skłodowska-Curie

RESUMEN: En éste capítulo se detallan los materiales y métodos experimentales utilizados para la preparación y caracterización de los compositos estructurados estudiados.

2.1. Síntesis del material de relleno

2.1.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita

Se han reportado numerosos métodos de preparación de nanopartículas de óxidos. En particular, para el caso de la magnetita se han descrito principalmente cuatro grupos de técnicas sintéticas, a saber: hidrotermal [67], por descomposición térmica de precursores orgánicos [68], en sistemas microemulsionados [69] y por coprecipitación [70–72]. Nuestro grupo ha utilizado el método de coprecipitación ácido-base para obtener nanoestructuras de magnetita [16, 18, 24, 73, 74], cobaltita [19, 75, 76], cobaltitas substituidas con samario [30], níquel [77] y óxidos de hierro sustituidos con bismuto e itrio [78]. En el presente trabajo se optó por dicha técnica, dada la facilitad de escalado para la obtención de la cantidad y pureza de producto necesarias para la fabricación y optimización de dispositivos. Dicha técnica aplicada a la síntesis de nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 NPs o simplemente NPs, se ha descrito en artículos previos [18, 24, 73, 74] y se detalla a continuación.

Cada lote de nanopartículas de magnetita se prepara usando 22.25 mL de solución acuosa de FeCl₃ \cdot 6H₂O 0.450 M y FeCl₂ \cdot 4H₂O 0.225 M (2 : 1), en ácido clorhídrico 0.4 M, añadida gota a gota sobre 200 mL de solución acuosa NaOH 1.5 M previamente ajustada a pH = 14, bajo alta velocidad de agitación. La temperatura del reactor (60°C) se controla mediante la circulación de agua termostatizada por la camisa del mismo. Se observa inmediatamente la precipitación de un polvo fino marrón oscuro correspondiente a las NPs de Fe_3O_4 . La temperatura y agitación se mantienen durante la dosificación de la totalidad de la solución catiónica. A continuación se realiza una digestión del precipitado en la mezcla de reacción mediante la agitación de la misma a la temperatura fijada durante 2h. El procedimiento sintético descrito se realiza en atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación de los iones Fe(II). El esquema experimental se muestra en la Figura 2.1. Las Fe_3O_4 NPs se separan del sobrenadante por ultra-centrifugación (ultra-centrifuga SIGMA 3-18k) a 12000g por 20 minutos. El precipitado obtenido se lava con agua Milli–Q, repitiendo los ciclos de lavado–centrifugación a 12000 g hasta que el pH sea 7 (aproximadamente 10 ciclos de lavado-centrifugación). Se confirma por PXRD que las señales asociadas a NaCl (impureza de la síntesis) se eliminan luego de unos pocos ciclos de lavado-centrifugación [18, 19, 30]. Finalmente, las Fe_3O_4 NPs se secan en estufa de vacío a 40°C por 24 horas. Los análisis realizados por TEM muestran que la forma de las NPs es esférica con una distribución log-normal monomodal de diámetros con su máximo en 13 nm, en excelente concordancia con el tamaño de los dominios cristalinos calculados mediante la relación de Debye-Scherrer a partir de difractogramas obtenidos mediante PXRD, (14 ± 2) nm [18, 74].

2.1.2. Síntesis de micropartículas magnetita-plata

Numerosos métodos se han publicado para obtener aglomerados de nanopartículas de óxidos con metales [79–82]. En el presente trabajo el objetivo fue obtener aglomerados conductores de la electricidad que presenten elevada estabilidad de las Fe₃O₄ NPs, evitando su oxidación. Para tal fin se optó por plata metálica, dado su costo no muy elevado, reducida permeabilidad a los oxidantes atmosféricos y su fácil manipulación. El protocolo de síntesis elegido promueve la reducción de iones Ag(I) adsorbidos en la superficie de las Fe₃O₄ NPs, adaptado de los trabajos de Mandal *et al.* [80], Yin *et al.* [82] e Iglesias–Silva *et al.* [81]. La técnica aplicada se ha descrito en artículos previos [18, 24] y se detalla a continuación. Se prepara una dispersión de las NPs en solución de Ag(NH₃)⁺₂ en relación molar 1 : 10. Dicha suspensión se sonica durante 30 minutos a 20/25°C y luego se calienta a 50°C. Se mantiene a dicha temperatura por 20 minutos bajo agitación lenta. En el siguiente paso, se añade sobre la suspensión Fe₃O₄–Ag⁺ una solución de glu-



Figura 2.1: Esquema experimental utilizado para la síntesis de nanopartículas de magnetita. (a) Manguera de entrada de nitrógeno, (b) ampolla de vidrio con soluciones de Fe(III) y Fe(II) (2 : 1), (c) reactor de vidrio encamisado, (d) plancha agitadora, (e) manguera de agua termostatizada.

cosa monohidrato 0.4 M, por goteo. Terminado el agregado, se mantiene la temperatura y agitación lenta durante 1 hora. Por cubrimiento de las Fe₃O₄ NPs, el polvo marrón oscuro se torna marrón claro. Las micropartículas de magnetita-plata formadas, referidas indistintamente como Fe₃O₄[Ag] o μ Ps, se separan de la mezcla de reacción por magnetización (usando un imán permanente) y luego por ultra-centrifugación (aproximadamente seis ciclos de lavado-centrifugación). El sobrenadante obtenido luego de la separación es completamente transparente. Finalmente, las μ Ps se secan en estufa de vacío a 40°C por 24 horas. Las micropartículas compuestas así obtenidas presentan una distribución monomodal de tamaño, con el máximo en $d = 1.3 \ \mu$ m, determinado por TEM y SEM [18].

Como se mencionó en el Capítulo 1, la caracterización completa de las NPs y μ Ps fue realizada mediante una variada batería de técnicas, entre ellas, PXRD, VSM, SEM, TEM, ATR-FTIR, DR-UV-Vis, SQUID y Vol-

tamperometría de tres puntas. Los resultados, detallados en trabajos previos [17, 18, 24] sugieren que la estructura interna de las μ Ps consiste en una matriz granular de plata metálica con agrupaciones de NPs de magnetita. Esta nano-estructura, representada en la Figura 2.2, le confiere dos propiedades de relevancia, a saber: (*i*) comportamiento óhmico con muy baja resistividad eléctrica; (*ii*) superparamagnetismo a temperatura superior a $T_B \approx 175$ K.



Figura 2.2: Esquema de síntesis de $Fe_3O_4[Ag]$.

2.2. Preparación de compositos $PDMS-Fe_3O_4[Ag]$

Para la obtención de los compositos elastoméricos estructurados, la base y el agente entrecruzante del PDMS (Sylgar 184, DowCorning) se mezclan en proporciones 1 : 10 (p/p) a 20/25°C. Posteriormente se carga la mezcla con las micropartículas de Fe₃O₄[Ag] al 4.2% v/v (concentración óptima en términos de TEA y propiedades mecánicas). Los componente poliméricos y el relleno inorgánico se pesan directamente en balanza analítica digital. La mezcla se homogeneiza mecánicamente (para lograr dispersión del relleno) y se coloca en cámara de vacío a 20/25°C durante 2 horas hasta eliminar completamente las burbujas de aire. Así, la mezcla homogeneizada todavía fluida se coloca en un molde cilíndrico de aluminio ad-hoc de 3 cm de largo y 1 cm de diámetro. Dicho molde es parte de un dispositivo desarrollado por nuestro grupo que permite el curado de la muestra a una dada temperatura en presencia de un campo magnético externo, \mathbf{H}_{curing} , mientras la muestra se rota a velocidad contante (aproximadamente 30 rpm) de forma tal de evitar la decantación del relleno (véase Figura 2.3). De esta forma, la mezcla se cura a $T_{curing} = (75 \pm 5)^{\circ}$ C en presencia de $\mu_o \mathbf{H}_{curing} = 0.35$ Tesla durante 3 horas. La uniformidad del campo magnético \mathbf{H}_{curing} se alcanza utilizando
un electroimán estándar de baja impedancia (Varian V-3703), provisto de dos polos de 10 cm de diámetro cada uno.



Figura 2.3: Equipo utilizado para el curado del SEC PDMS-Fe₃O₄[Ag]. (a) Molde de aluminio utilizado para el curado del composito. Las piezas cilíndricas permiten ajustar la longitud final de la muestra. En el extremo superior derecho del panel se muestra una muestra de PDMS sin relleno inorgánico curada. (b) Ensamblado parcial del dispositivo de curado. (i) Sensor de temperatura, (ii) molde, (iii) receptor del molde, (iv) cierre. (c) (i) Controlador de temperatura, (ii) motor, (iii) correa de caucho. (d) Región ampliada recuadrada en el panel (c): (i) sensor de temperatura ubicado en su posición final, (ii) cubierta de aluminio. Imágenes cortesía del Dr. Mariano Ruiz.

La química asociada a la formación del elastómero entrecruzado por medio del curado térmico se resume en la Figura 2.4. Ambos componentes del PDMS (base y entrecruzante) disponibles comercialmente contienen oligómeros de siloxano con grupos vinílicos terminales, **1**. El agente de curado (o entrecruzante) también incluye oligómeros siloxanicos de entrecruzamiento, **2**, cada uno de los cuales presenta al menos tres enlaces silicio-hidruro. El componente base incluye un catalizador de platino que posibilita el curado del elastómero por medio de reacciones de entrecruzamiento organometálica [83, 84]. Cuando 1, 2 y el catalizador (base y agente de curado) se mezclan, el catalizador participa en el curado del elastómero pues cataliza la adición de los enlaces Si-H (en 2) sobre los grupos vinílicos (en 1), formándose puentes Si-CH₂-CH₂-Si (β -adición de enlaces Si-H al enlace vinílico). Este proceso se denomina hidrosililación de los dobles enlaces. Los múltiples sitios reactivos en 2 induce la formación de entrecruzamientos tridimensionales. Una ventaja de este tipo de reacciones de adición es que no se generan productos residuales. Además, modificando la relación entre los componentes agente de curado-base pueden modificarse las propiedades mecánicas del elastómero obtenido. En efecto, incrementando esa relación se obtiene un elastómero mas rígido (con mayor módulo de Young). Cabe mencionar que incrementando la temperatura de curado se reduce el tiempo de curado [83, 85, 86].



Figura 2.4: Esquema de la formación de una red entrecruzada a través de la reacción de hidrosililación en materiales basados en PDMS.

Luego del curado y desmoldado del composito, se cortan muestras usando un dispositivo, especialmente diseñado para tal fin, compuesto por un soporte de aluminio que fija la posición del cilindro de composito. El soporte presenta una ranura que permite fijar una cuchilla de forma tal de poder cortar prolijamente tajadas del material. Procedimientos similares han sido utilizados por nuestro grupo para la obtención de compositos estructurados de PDMS con rellenos nano-estructurados de níquel [77], cobaltitas [19] y cobaltitas sustituidas con samario [30]. La mayoría de éstos se han caracterizado en detalle mediante VSM, SEM, OM, SQUID, FMR (*Ferromagnetic Resonance*, Resonancia Ferromagnética) y Texturometría.

2.3. Propiedades mecánicas

El análisis de las curvas de respuesta elástica de la matriz polimérica sin relleno y del composito PDMS-Fe₃O₄[Ag] se realizó utilizando un analizador de textura Stable Microsystems TA-XT2i (ver Figura 2.5). En el presente trabajo el analizador de textura se utilizó para medir la fuerza necesaria para mantener una velocidad de compresión constante en experimentos de compresión uniaxial. La velocidad de compresión se fijó arbitrariamente en 100 $\mu m.s^{-1}$. La sonda de prueba utilizada fue P/36R (sonda cilíndrica plana de 36 mm de diámetro). Los experimentos se realizaron a 20/25°C comprimiendo las muestras entre 8 y 30% de su espesor inicial (2.5 mm). El área de la muestra con normal dada por la dirección de compresión es $\sim 0.8 \text{ cm}^2$. Mediante este procedimiento experimental, la fuerza aplicada se mide en tiempo real, de forma tal que la información primaria se obtiene como fuerza versus tiempo transcurrido. Las propiedades elásticas relevantes de las muestras se recuperan a partir de esos gráficos. El espesor inicial de las muestras es determinado mediante el software del instrumento luego del procedimiento de calibración.



Figura 2.5: Analizador de textura Stable Microsystems TA-XT2i utilizado para la caracterización mecánica de la matriz polimérica sin relleno y del composito PDMS-Fe₃O₄[Ag].

2.4. Piezoresistencia y magnetoresistencia de composito PDMS-Fe₃O₄[Ag]

Para la medición de la **respuesta piezoresistiva** del composito, las muestras (cilíndricas de 1 cm de diámetro y 2.5 mm de espesor) del SEC se ubican entre dos electrodos de oro, dentro de un soporte, y se conecta el sistema a un potenciostato (TEQ 4, Argentina) indicado como (i) en la Figura 2.6-a y representado como un amperímetro y una fuente continua de potencial en la Figura 2.6-b. Se aplica tensión normal a la superficie de la muestra mediante un tornillo sin fin, y se mide la fuerza aplicada mediante un sensor de fuerza (balanza electrónica). Se registran las curvas características potencial-corriente (dc, típicamente entre ± 3 V) para cada tensión aplicada, P. A partir de estas curvas se obtiene la resistencia eléctrica del sistema en función de la tensión mecánica uniaxial aplicada, es decir R(P).



Figura 2.6: Dispositivo experimental utilizado para la medición de la respuesta piezoresistiva de los compositos. (i) Potenciostato, (ii) display del sensor de fuerza, (iii) soporte estabilizador de vibraciones, (iv) tornillo sin fin, (v) soporte de muestra, (vi) sensor de fuerza (balanza electrónica).

Respecto a la **respuesta magnetoresistiva**, las muestras cilíndricas de composito de 1 cm de diámetro y 2.5 mm de espesor se ubican entre dos electrodos de oro, conectados a un potenciostato (TEQ 4, Argentina). Este dispositivo se ubica entre los electroimanes estándar de baja impedancia usados para el curado de las muestras (Varian V-3703). Nuevamente, estos electroimanes proveen un campo magnético uniforme, H, en la región central que los separa, lugar donde se ubica el dispositivo experimental. Para asegurar buen contacto eléctrico entre la muestra y los electrodos de oro se aplica una tensión inicial $P^* \approx 75$ kPa. El esquema experimental se muestra en la Figura 2.7. Para cada campo magnético aplicado, medido con un gaussímetro



Figura 2.7: Esquema del sistema experimental utilizado para la medición de la respuesta magnetoresistiva de los compositos.

(Group 3 DTM-133 digital Teslameter), se registra la curva característica potencial-corriente eléctrica (dc, típicamente entre ± 3 V). A partir de estas curvas se obtiene la resistencia eléctrica del sistema en función del campo magnético externo aplicado, es decir R(H).

La estabilización del campo magnético, cuando éste se modifica de una dado valor a otro, ocurre en 1–2 segundos (esos valores están dados por el tiempo de respuesta del gaussímetro). Cuando el campo magnético externo es modificado, la resistencia eléctrica del SEC, R, empieza a cambiar y su valor es registrado en función del tiempo, hasta que alcanza un valor estable. El tiempo de transición característico asociado a la estabilización de la resistencia eléctrica es de unos 5–30 segundos (dependiendo del valor específico de H y P^*). Por esta razón se consideró un tiempo entre mediciones de 2 minutos, con el objetivo de asegurar la relajación total del sistema bajo análisis. Cabe destacar aquí que el tiempo de relajación característico asociado a la estabilización de H. Esto sugiere que el tiempo de relajación característico asociado a la estabilización de H. Esto sugiere que el tiempo de relajación característico asociado a la estabilización de relajación característico asociado a la estabilización de relajación característico asociado a la estabilización de R es mucho mayor que el de estabilización de H. Esto sugiere que el tiempo de relajación característico asociado a la estabilización de R no está relacionado con factores instrumentales sino con el proceso de relajación en el SEC.

Para la medición de la curva de magnetización del relleno a 25° C se utilizó un magnetómetro VSM LakeShore 7400.

2.5. Efecto de H sobre la conductividad del relleno Fe₃O₄[Ag]

Se midió la conductividad eléctrica del polvo de $Fe_3O_4[Ag]$ a diferentes compresiones y campos magnéticos utilizando el esquema experimental mostrado en la Figura 2.8.



Figura 2.8: Esquema del sistema experimental utilizado para la medición del efecto de la tensión y el campo magnético sobre la conductividad del polvo $Fe_3O_4[Ag]$. (a) Electrodos de cobre, (b) polvo muestra, (c) molde contenedor de resina acrílica.

Este dispositivo, muy similar al utilizado por Montes y colaboradores para la medición de la conductividad eléctrica de polvos [87], consiste en un molde de resina acrílica con una perforación cilíndrica longitudinal dentro de la cual se coloca el polvo a analizar entre dos electrodos cilíndricos de cobre, los cuales se conectan a un potenciostato (TEQ 4, Argentina). Este arreglo se ubica sobre un sensor de fuerza que permite medir la fuerza aplicada por un tornillo sin fin, en forma muy similar a lo descrito para la medición de la respuesta piezoresistiva del composito. Para algunas tensiones se midió la conductividad en función del campo magnético externo, ubicando el arreglo de la Figura 2.8 entre los electroimanes anteriormente mencionados.

Capítulo 3

Sensor de tensión flexible

Technology is just a tool. In terms of getting the kids working together and motivating them, the teacher is the most important.

Bill Gates

RESUMEN: Se describe el diseño, fabricación y caracterización de un arreglo flexible de sensores de tensión mecánica, anisotrópico y portátil, con respuesta completamente reversible en el intervalo 0-550 kPa, en el cual el material sensible, los contactos eléctricos y el material de encapsulamiento, están basados en compositos de polidimetilsiloxano (PDMS). El material sensible es una tajada de SEC formado por estructuras orientadas constituidas por micropartículas de magnetita cubiertas con plata, Fe₃O₄[Ag]. Se implementaron una serie de contactos eléctricos basados en compositos de PDMS-pintura de plata. Por último, el arreglo de sensores fue encapsulado con PDMS.

El contenido de este capítulo fue parcialmente publicado en el artículo **J. L. Mietta** et al., Smart Materials and Structures, vol. 23, no. 8, p. 085026, 2014. El dispositivo desarrollado presenta patente pendiente en la Argentina EXP. INPI Nº 20120103933, Trámite 12184583.

3.1. Fabricación del sensor de tensión

3.1.1. Implementación de contactos eléctricos

Como se describe en el Capítulo 1, el uso del sistema SEC PDMS– $Fe_3O_4[Ag]$ en un sensor de tensión mecánica requiere la implementación de electrodos que no alteren la respuesta del material SEC y que no deterioren la respuesta del mismo con el uso sucesivo.

Para obtener contactos con comportamiento metálico ubicados directamente en la superficie de una tajada de $PDMS-Fe_3O_4[Ag]$, se preparó un composito mezclando pintura de plata comercial (SPI Conductive Silver Paint, SPI Supplies, USA) y PDMS con relación base : entrecruzante 10:2 p/p. En adelante se referirá a este composito como PDMS-Ag paint. La pintura de plata utilizada consiste en una dispersión de micropartículas de plata metálica al $(43 \pm 3) \% p/p$ en una resina acrílica. Para preparar el composito PDMS-Aq painq, se agrega una pequeña cantidad de PDMS 10:2 (2 % p/p) a la pintura de plata (98% p/p). La mezcla así formada se homogeneiza mecánicamente y luego se deposita, haciendo uso de una jeringa, sobre la superficie de la tajada del SEC PDMS-Fe₃O₄[Ag] formando tres pares de contactos circulares. La superficie del SEC se limpió previamente con etanol. El hecho de que el SEC presente transparencia (debido a la transparencia de la matriz polimérica, PDMS, y al bajo contenido de relleno) permite la correcta ubicación de los contactos depositados.² A su vez, permite controlar el área de los mismos ($\sim 2 \text{ mm}$ de diámetro). Acto seguido, en cada uno de los contactos depositados se insertó un cable de cobre 30 AWG. Posteriormente, el sistema (SEC + contactos + cables) se colocó en estufa a 100° C por 30 minutos, bajo atmósfera de aire, con la finalidad de lograr la evaporación del solvente proveniente de la pintura de plata, y promover el curado del PDMS 10:2. Mediante este procedimiento se obtienen contactos con muy baja resistividad eléctrica ($< 0.032 \,\Omega m$) y excelente adherencia para con la tajada del SEC (posiblemente debida a la formación de enlaces entre los contactos y los grupos vinílicos o Si-H libres en la tajada del SEC).

En forma adicional, se prepararon compositos de PDMS-grafito y PDMS-MWCNT (*Multiwall Carbon Nanotubes*, Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiples) con diversos contenidos de relleno (20-80% p/p) con la finalidad de evaluar y comparar sus propiedades con las de los contactos de PDMS-*Ag paint*. El uso de todos esos compositos como posibles contactos eléctricos sobre el SEC se descartó por su baja conductividad eléctrica y sus propiedades reológicas indeseadas. Estos resultados son consistentes con los reportados en estudios previos [31, 88–90]. Si bien el incremento de la cantidad de relleno está asociado con un incremento en la conductividad eléctrica, también se incrementa la fragilidad del composito (el material curado se fractura con facilidad) y, a su vez, reduce enormemente la adherencia del composito de contacto con el material SEC.

3.1.2. Empaquetamiento del arreglo de sensores

Finalmente, el SEC y los tres pares de contactos (que constituyen el arreglo de sensores) fueron cubiertos con PDMS 10:2 p/p y nuevamente

 $^{^{2}}$ El lector debe recordar que, como se ha descrito en detalle en el Capítulo 1, los contactos deben estar alineados verticalmente a ambos lados de la tajada de SEC para que exista conductividad eléctrica entre ellos.

curado a 100° C por 230 min. Mediante este encapsulamiento se logra el aislamiento eléctrico de todo el sistema (incluyendo los contactos), que a su vez provee de resistencia frente a agentes físicos y químicos, cómo se describirá mas adelante.

La Figura 3.1–*a* muestra la esquematización del proceso de fabricación del arreglo de sensores de tensión basado en el material SEC.³ En la Figura 3.1-b se muestra una fotografía del arreglo sensorial junto a una moneda de 25 centavos argentinos, mientras que en la Figura 3.1-c se representa un corte longitudinal del arreglo sensorial, donde quedan bien identificados los elementos constituyentes (cables, SEC, contactos y cubierta de PDMS).



Figura 3.1: (a) Esquematización del proceso de fabricación del arreglo de sensores de tensión mecánica basado en el material SEC. (b) Fotografía del arreglo sensorial junto a una moneda de 25 centavos argentinos: (1) cables, (2) material sensible (SEC PDMS–Fe₃O₄[Ag]) y (3) contactos de PDMS–Ag paint. (c) Representación de cortes longitudinales del sensor.

3.2. Caracterización de los contactos eléctricos

Para caracterizar el aporte de los contactos eléctricos en la resistencia eléctrica global de cada sensor del arreglo, se procedió a determinar la respuesta piezoresistiva del material PDMS-Ag paint. Para ello, dicha mezcla fluida se colocó en un molde ad-hoc de 1 cm² de área y 12 mm de altura, que posteriormente se curó bajo las condiciones previamente establecidas (100° C, 30 min en estufa bajo atmósfera de aire), obteniéndose una pastilla de dicho composito. La pastilla obtenida se ubicó en el dispositivo experimental utilizado la caracterización de la respuesta piezoresistiva (ver Figura 2.6).

 $^{^3\}mathrm{Agradezco}$ a Luciana Fe
o Mourelle por su colaboración en las ilustraciones 3D del arreg
lo sensorial.

La Figura 3.2 muestra la respuesta piezoresistiva del composito PDMS-Ag paint en términos de ρ_o/ρ en función de la tensión uniaxial aplicada, P, siendo ρ la resistividad eléctrica del material y $\rho_o \equiv \rho (P = 0) = 3.2$ Ω cm. La forma de dicha curva corresponde al comportamiento bien conocido de los compositos de matriz polimérica con distribución isotrópica de partículas conductoras sometidos a tensión mecánica uniaxial. En estos sistemas la probabilidad de percolación entre partículas vecinas no sigue un comportamiento invariante de escala, sino que alcanza su valor de saturación para tensiones moderadas (saturación de caminos percolativos) a través de una dependencia sigmoidea. Esta dependencia fue explicada en modelos previamente desarrollados [31, 91, 92] que proponen una descripción pictórica intuitivamente razonable donde los contactos o enlaces entre partículas de relleno vecinas se crean y se destruyen cuando una tensión mecánica es aplicada sobre el composito.



Figura 3.2: Comportamiento piezoresistivo del composito constituyente de los contactos eléctricos utilizados en el arreglo sensorial, PDMS-Ag paint. La imagen insertada describe pictóricamente la formación de caminos percolativos extensivos conductores de la corriente eléctrica por aplicación de tensión mecánica uniaxial.

Es muy importante notar que la conductividad de este material alcanza su valor máximo para $P \sim 200$ kPa con solo un 16% de cambio porcentual en su resistividad, Δ_{ρ} , definido como

$$\Delta_{\rho} \equiv 100 \times \frac{\rho_o - \rho_{\infty}}{\rho_{\infty}}$$

con $\rho_{\infty} \equiv \rho (P = \infty)$. Este valor es mucho menor que el observado para el material anisotrópico SEC PDMS-Fe₃O₄[Ag], para el cual $\Delta_{\rho} = 635$ %. De esta forma, queda demostrado que el material utilizado para la confección

de los contactos eléctricos presenta una respuesta piezoresistiva despreciable frente a la del material anisotrópicamente estructurado. Esta propiedad parece estar relacionada con la baja elasticidad de los contactos, en comparación al SEC. Con el objetivo de evaluar dicha hipótesis, se implementó una probeta de PDMS-Ag paint cocientes base/entrecruzante 10:1 (p/p). Esta probeta exhibió un cambio porcentual máximo en su resistividad eléctrica de $\Delta_{\rho} = 48\%$ (notoriamente mayor al 16% observado para el composito con proporción base-entrecruzante 10:2, utilizado para la implementación de los contactos sobre el SEC). Esta observación experimental es consistente con la hipótesis sostenida pues un menor porcentaje de entrecruzante le confiere mayor elasticidad al composito (menor modulo de Young).

3.3. Sensor: respuesta y figuras de mérito

3.3.1. Respuesta piezoresistiva

En esta sección se describe el desempeño piezométrico del arreglo sensorial (material SEC encapusulado junto a los contactos). En primer lugar, la respuesta piezoresistiva de cada uno de los tres sensores fue caracterizada. Curvas característica de corriente-potencial a diferentes tensiones mecánicas a 25°C se muestran en la Figura 3.3-a, utilizando una velocidad de barrido 5 mV.s^{-1} . En dicha Figura, la flecha indica el incremento en la tensión mecánica aplicada. Esas curvas características I - V muestran claramente que todos los sensores exhiben comportamiento óhmico en todo el intervalo de tensiones (no se observan umbrales ni efectos rectificadores en esos intervalos de potencial y tensión mecánica).

La Figura 3.3-b muestra la respuesta del sensor bajo tensión mecánica en términos de la resistencia eléctrica, R, en función de la tensión mecánica uniaxial, P, para un sensor particular del arreglo. Los diferentes sensores del arreglo tienen respuesta muy similar. Es de recalcar que la curva de respuesta piezoresistiva no se ve modificada luego de 3000 flexiones, lo que manifiesta la gran resistencia del arreglo sensorial frente a este tipo de deformación mecánica. Es de destacar que la respuesta de cada uno de los tres sensores del arreglo es independiente del resto de los sensores, en otras palabras, la curva de respuesta piezoresisitiva de cada uno de los sensores no se ve afectada por la aplicación de tensión mecánica sobre cualquiera de los otros sensores. Este hecho, consecuencia de la TEA *local* en el material SEC de referencia habilita el mapeo de tensiones mecánicas en una superficie relativamente extendida, para lo cual debe utilizarse un arreglo sensorial con un número mayor de sensores y/o extender el área de mapeo. En forma similar, las curvas de piezoresistencia no se vieron modificadas luego de 100 ciclos de compresión-descompresión, lo que constituye una mejora significativa sobre prototipos sensoriales basados en materiales SEC desarrollados por otros



Figura 3.3: (a) Voltamperometría cíclica a diferentes tensiones aplicadas a temperatura ambiente. Velocidad de barrido: 5 mV.s⁻¹. La flecha indica el incremento de la tensión P: P1 = 40 kPa, P2 = 110 kPa, P3 = 207 kPa, P4 = 301 kPa, P5 = 563 kPa. (b) Curva de calibración espesada como resistencia eléctrica, R, versus P. La línea sólida representa el modelo empírico dado por la Ec. (3.1). Inserto: log $(R - R_{\infty})$ versus P para P > 40 kPa. La línea sólida representa el ajuste dado por la Ec. (3.2). La pendiente es $S = (5.43 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ década \times kPa⁻¹ y la ordenada al origen es (1.53 ± 0.01) con $\mathcal{R}^2 = 0.99947$.

autores [34, 66, 93–95]. Análogamente a lo que sucede con las propiedades elásticas del material, la reversibilidad piezoresistiva puede justificarse por la ausencia de efecto Mullins [96–98]. En efecto, en los materiales previamente desarrollados por otros investigadores hay una fuerte interacción entre el relleno y la matriz polimérica usada, ya sea por derivatización superficial del relleno (con o sin anclaje químico en la matriz), o bien por interacciones físicas fuertes de segundo orden. La evidencia experimental sugiere que al someter a dichos sistemas a una compresión mecánica posiblemente se producen reordenamientos estructurales irreversibles en la interfaz rellenomatriz, de forma tal que al descomprimir el material y llevarlo a su elongación inicial no se obtiene la misma estructura interna. Esta argumentación brinda una descripción cualitativa sencilla del fenómeno de histéresis mecánica y piezoresistiva del material. En el sistema descrito en el presente trabajo, dada la naturaleza física y química de la cupla relleno-matriz utilizadas, no se presenta dichas interacciones fuertes interfaciales. Mas aún, existe una pequeña separación entre las estructuras de relleno y la matriz elastomérica. Dicha separación puede observarse mediante microscopía SEM en cortes perpendiculares a las estructuras catenarias de relleno, como se muestra en las Figuras 3.4-b, c y d. Esa separación parece no ser una consecuencia del corte del material pues se observan separaciones muy similares (en morfología y tamaño) mediante crio-fragmentación del material, enfriando el material



SEC en nitrógeno líquido y luego segmentándolo rápidamente.

Figura 3.4: Micrografías SEM del SEC PDMS–Fe₃O₄[Ag] 4.2 % v/v. (a) Plano longitudinal. (b-d) Planos Transversales a las cadenas de relleno, en los que se observa en forma directa la región de separación relleno–matriz (indicada con una flecha gruesa). En todos los paneles μ P indica relleno y PDMS matriz polimérica.

Otra característica a destacar es que las curvas de respuesta piezoresistiva permanecen inalteradas luego de al menos 10 meses. Esto es una consecuencia directa de la inercia química del relleno utilizado respecto a la oxidación en aire y del encapsulamiento del arreglo sensorial. La primera de estas afirmaciones se ve reforzada por el hecho de que un arreglo sensorial fabricado con material de relleno preparado con 3 meses de anticipación presenta el mismo desempeño que uno preparado con relleno recientemente sintetizado. Una vez mas, esto constituye una ventaja significativa sobre otros materiales descritos en literatura [94, 95, 99–102].

El rango dinámico de todos los sensores del arreglo es 0-550 kPa. Se obtiene la saturación aparente en la respuesta por encima de los 350 kPa. La respuesta piezoresistiva de cualquiera de los sensores del arreglo puede ser ajustada empíricamente por una modelo bi–exponencial en el rango 0-550 kPa, de acuerdo con la Ecuación (3.1):

$$R(P) = R_{\infty} + A_1 \exp\left(-\frac{P}{\xi_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{P}{\xi_2}\right)$$
(3.1)

donde $R_{\infty} \equiv R (P = \infty)$ representa la resistencia eléctrica a $P \gg 550$ kPa (valor de convergencia a tensiones mecánicas muy grandes). Para todos los sensores se obtiene un excelente ajuste usando la Ecuación (3.1). La linea continua en la Figura 3.3-b corresponde a dicho ajuste para la respuesta piezoresistiva de un sensor particular del arreglo. Los parámetros de ajuste recuperados son los siguientes: $R_{\infty} = (17.1 \pm 0.2) \Omega$, $A_1 = (34 \pm 1) \Omega$, $\xi_1 =$ (81 ± 3) kPa, $A_2 = (61 \pm 2) \Omega$ y $\xi_2 = (2.9 \pm 0.1)$ kPa con $\mathcal{R}^2 = 0.9982$ (cuadrado del coeficiente de correlación de Pearson).

Este análisis puede simplificarse en el intervalo 40 – 550 kPa, realizando un ajuste mono–exponencial:

$$R(P) = R_{\infty} + A \exp\left(-\frac{P}{\xi}\right)$$
(3.2)

En el caso del sensor considerado en la Figura 3.3-b, los parámetros recuperados por dicho ajuste son: $R_{\infty} = (17.1 \pm 0.2) \Omega$, $A = (34 \pm 1) \Omega$ y $\xi = (80 \pm 4)$ kPa con $\mathcal{R}^2 = 0.996$. De esta forma, en el intervalo de tensión mecánica detallado, la respuesta piezoresistiva admite una linealización en escala semi-logarítmica. En efecto, a partir de la Ec. (3.2), adimensionalizando, resulta trivial:

$$\log\left(\frac{R\left(P\right) - R_{\infty}}{\Omega}\right) = \log\left(\frac{A}{\Omega}\right) - \frac{\log e}{\xi}P \tag{3.3}$$

El gráfico insertado en la Figura 3.3–b muestra dicha curva de calibración lineal, en la cual se obtiene la pendiente $S = (5.43 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ década × kPa⁻¹, correspondiente a la sensibilidad del presente sensor.

3.3.2. Comportamiento dinámico: sensorgramas

La Figura 3.5 muestra la respuesta en términos de intensidad de corriente eléctrica (I) en función del tiempo (t) a un potencial eléctrico fijo para un sensor particular del arreglo sometido a dos tensiones mecánicas diferentes. Esas curvas I - t constituyen los sensorgramas asociados a un sensor específico. A mayor tensión aplicada, se obtienen mayores corrientes eléctricas. Este hallazgo es consistente con el comportamiento piezoresistivo negativo descrito previamente: al incrementar la tensión mecánica aplicada sobre los sensores del arreglo disminuye su resistencia eléctrica. También fueron evaluados los tiempos característicos de relajación y de respuesta. El tiempo de relajación (τ_{relax}) es definido en el presente contexto como el tiempo requerido para recuperar la corriente basal luego de quitar el estímulo (tensión) mecánico, mientras que el tiempo de respuesta (τ_{resp}) se define como el tiempo que se requiere para alcanzar la señal (intensidad de corriente) asociada a un estímulo dado (tensión mecánica). Los tiempos de relajación observados [por ejemplo τ_{relax} (300 kPa) = 450 ms y τ_{relax} (67 kPa) = 220 ms] son menores a los tiempos de respuesta correspondientes $[\tau_{resp} (300 \,\mathrm{kPa}) = 935 \,\mathrm{ms}$

y τ_{resp} (67 kPa) = 1100 ms]. En particular, el tiempo de relajación de cualquier sensor del arreglo es similar al tiempo de relajación del SEC PDMS– Fe₃O₄[Ag] observado en las curvas de relajación de respuesta elástica [18, 24]. Este resultado constituye una evidencia adicional de que la presencia de los contactos eléctricos y el encapsulamiento del material SEC no afecta significativamente la relajación de material sensible a la tensión mecánica.



Figura 3.5: Curvas de intensidad de corriente en función del tiempo (sensorgrama) para un sensor del arreglo bajo dos tensiones aplicadas. El potencial aplicado, V, está fijado en 300 mV.

3.3.3. Ciclos de conmutación corriente-potencial

La Figura 3.6 muestra ciclos de conmutación para uno de los sensores del arreglo. No se detecta histéresis eléctrica en dichos ciclos y no se observa desfasa je entre la corriente eléctrica detectada y el potencial eléctrico aplicado dentro de la escala resolutiva temporal utilizada (de unos 50 ms, aproximadamente). Esta observación es consistente con el comportamiento completamente óhmico de los sensores estudiados, ilustrado en la Figura 3.3-a.

3.3.4. Efecto termoresistivo

Otra problemática recurrente en los materiales compuestos basados en matrices poliméricas aislantes con rellenos conductores suele ser el importante efecto termoresistivo por el cual se observan grandes cambios en la resistencia eléctrica del material (y por lo tanto en la respuesta piezoresistiva) por pequeños cambios en la temperatura ambiente. Para evaluar el cambio en la respuesta del sensor con la temperatura, se midió la resistencia eléctrica de cada uno de los sensores del arreglo en función de la temperatura



Figura 3.6: Ciclos de conmutación para un sensor del arreglo. No se observa histéresis eléctrica ni defasajes entre la corriente detectada y el potencial aplicado dentro de la resolución temporal instrumental, ~ 50 ms.

bajo tensiones mecánicas uniaxiales arbitrarias. Para realizar dicha medición se registraron las curvas características I-V ubicando el arreglo sensorial en una estufa con atmósfera de aire, aplicando una tensión mecánica de 54 kPa, y variando la temperatura dentro del intervalo $25 - 155^{\circ}$ C. Los resultados de dichas mediciones se resumen en la Figura 3.7, y claramente demuestran que la temperatura no modifica significativamente la respuesta de los sensores desarrollados, dado que la resistencia eléctrica se incrementa solamente 6.3%al aumentar la temperatura de 25 a 155°C. Este cambio es mucho menor que aquellos previamente reportados para otros materiales SEC basados en rellenos metálicos [32, 34, 35, 103, 104]. El valor obtenido para el coeficiente resistivo térmico es $\alpha \equiv \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_{H,P} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ K}$, positivo y pequeño. El valor positivo de este parámetro está asociado a la dilatación térmica de la matriz polimérica. En efecto, al incrementarse la temperatura del sistema, se produce la separación de las regiones conductoras de relleno por dilatación térmica de la región elastomérica que separa las mismas [32, 35]. El hecho que el valor obtenido para α sea pequeño puede justificarse fácilmente en términos cualitativos considerando dos factores: (i) el reducido valor del coeficiente de dilatación térmica del material polimérico PDMS y (ii) a las temperaturas evaluadas dicha matriz se encuentra lejos de su temperatura de transición vítrea ($T_q \approx -120^{\circ}$ C para el PDMS Sylgard 184 1:10 p/p [104]). Estos factores predicen aumentos pequeños en las separaciones entre regiones de relleno por calentamiento del sistema y, por lo tanto, incrementos bajos de la resistencia eléctrica.



Figura 3.7: Cambio en la respuesta del sensor con la temperatura en el intervalo $25 - 155^{\circ}$ C a la tensión P = 54 kPa. La variación en todo el intervalo de temperatura es inferior a 6%.

3.3.5. Resistencia química

Finalmente, resulta de gran interés evaluar la resistencia química del arreglo sensorial frente a diversos solventes orgánicos y soluciones acuosas. Para ello, el arreglo sensorial se sumergió en dichos medios durante 48 h a $20/25^{\circ}$ C. Posteriormente el dispositivo fue lavado con agua deionizado, secado e inspeccionado. Los solventes utilizados fueron: tolueno, diclorometano, cloroformo, etanol, metanol, isopropanol, acetona, acetonitrilo, benceno y tolueno. Respecto a las soluciones acuosas, se utilizaron soluciones de NaOH 1 M, HCl 1 M y solución saturada de NaCl. En todos los casos el sensor no sufre daño alguno por este tratamiento (la inspección visual no muestra daños en la superficie del material). Mas aún, las curvas de respuesta piezo-rresistivas de todos los sensores del arreglo no muestran diferencias notorias respecto a la curva ilustrada en la Figura 3.3-b.

En este Capítulo se describió el diseño, fabricación y caracterización de un prototipo de arreglo sensorial piezométrico basado en el SEC PDMS– Fe₃O₄[Ag] 4.2 % v/v. Se logró superar un importante desafío tecnológico: la implementación de electrodos que no alteran la respuesta del material SEC y que no deterioran la respuesta del mismo con el uso sucesivo.

El rango dinámico de cualquiera de los sensores del arreglo es 0 - 550 kPa, exhibiendo una respuesta piezométrica bi-exponencial rápida y completamente reversible. No se observa conducción eléctrica transversal para ninguno de los sensores del arreglo. Esto es, el arreglo sensorial presenta res-

puesta anisotrópica. Por otro lado, la conducción eléctrica longitudinal (en la dirección de orientación preferencial del relleno en el SEC) presenta comportamiento óhmico en todo el intervalo de tensión. El arreglo no es alterado ni dañado por la exposición a solventes orgánicos comunes y soluciones acuosas variadas. No se observa oxidación por exposición al ambiente.

Todas estas propiedades aquí mencionadas convierten al arreglo sensorial desarrollado en una alternativa sensorial interesante para ser utilizado en ambientes agresivos donde los sensores tradicionales con elevado contenido de metal o comportamiento semiconductor no pueden ser utilizados. A su vez, el arreglo descrito podría optimizarse para la fabricación de pieles artificiales y sensores de mapeo de tensión mecánica. En el campo de la biométrica, podría ser usado para la medición del ritmo cardíaco en tiempo real durante periodos extensos de tiempo, dado su corto tiempo de respuesta, peso reducido, potabilidad y por ser no invasivo. En este caso, es necesario optimizar el límite de detección del dispositivo, lo que puede hacerse modificando las variables sintéticas del SEC.

Cabe destacar aquí que el uso de un relleno en estado superparamagnético abre la posibilidad de utilizar el dispositivo desarrollado como un arreglo bidimensional de sensores de campo magnético, basado en efectos magnetoresistivos sin histéresis magnética (propiedad que se discutirá en el Capítulo 9). En ese caso, el sensado de campos magnéticos externos ocurre potencialmente sin necesidad de cambiar ningún factor en la instrumentación/transducción utilizados en el sensado de tensiones mecánicas.

Capítulo 4

Anisotropía Eléctrica Total (TEA): Marco Teórico

I turn away with fright and horror from this lamentable evil of functions which do not have derivatives

Charles Hermite

RESUMEN: En este Capítulo se introducen algunos conceptos teóricos necesarios para la comprensión y desarrollo de los resultados concernientes al estudio percolativo de los compositos elastoméricos estructurados, mostrados en los dos Capítulos siguientes. Se realiza una descripción estadística de la estructura interna del composito estructurado usado en la fabricación del arreglo sensorial piezométrico descrito en el Capítulo 3, para lo cual se resumen algunos conceptos de Estadística Matemática elemental y se realiza una breve introducción a la Teoría de Percolación Aplicada.

4.1. Conceptos de Probabilidad y Estadística

A continuación se resumen algunos conceptos de Estadística Matemática elemental que serán necesarias para realizar una descripción estadística de la estructura interna del SEC de referencia (PDMS–Fe₃O₄[Ag]) con la finalidad de ejecutar un estudio de la Anisotropía Eléctrica Total (TEA) en un contexto percolativo. Dichos conceptos se aplicarán posteriormente en la confección e interpretación de las curvas de probabilidad de percolación, como así también en la descripción estadístico–estructural del material SEC de referencia. Cabe destacar que la introducción aquí brindada no pretende ser una descripción completa y cerrada sobre la temática, sino sólo brindar los conocimientos básicos requeridos para la comprensión de los temas principales del trabajo.

Empecemos entonces diciendo que un experimento es aleatorio cuando el resultado de una realización de dicho experimento es incierto, pero las frecuencias relativas de los resultados posibles tienden a un patrón de distribución regular en un gran número de repeticiones. En este contexto, se define el *espacio muestral* de un experimento aleatorio (Ω) como el conjunto de todos sus resultados posibles.

Al realizar un experimento aleatorio generalmente se está interesado en alguna función del resultado más que en el resultado en sí mismo. Así, por ejemplo, al arrojar un dado dos veces se podría estar interesado sólo en la suma de los puntos obtenidos y no en el par de valores que dio origen a ese valor de la suma. Esa cantidad de interés, o más formalmente esa función a valores reales definida sobre el espacio muestral, se denomina variable aleatoria. "Variable" porque toma distintos valores y "aleatoria" pues el valor observado no puede ser predicho antes de la realización del experimento, aunque sí se sabe cuáles son sus posibles valores. Formalmente se define a una variable aleatoria X como una función de los posibles resultados del experimento aleatorio con dominio en Ω e imagen en el espacio de los números reales \mathbb{R} , es decir:

$$X:\Omega\longrightarrow\mathbb{R}$$

En la presente descripción los valores de la variable aleatoria se notarán con letras minúsculas (x en este caso).

A modo de ejemplo, considerar el siguiente experimento aleatorio: se arroja dos veces un dado equilibrado y se registra el valor arrojado por cada uno de estos. El espacio muestral asociado es:

$$\Omega = \left\{ (x_1, x_2) \, / \, x_i \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\} \right\}$$

y posibles variables aleatorias asociadas con este experimento son X: "número de caras pares", Y: "máximo puntaje", Z: "suma de puntos", etc. El conjunto de valores reales que tienen asociado algún elemento del espacio muestral se denomina *rango* de la variable aleatoria:

$$\Omega_X = \{ x \in \mathbb{R} : \exists s \in \Omega, X(s) = x \}$$

Si Ω_X (rango de la variable aleatoria X) es un conjunto finito o numerable, entonces la variable aleatoria se denomina *discreta*. En caso de que sea un intervalo, finito o infinito, entonces la variable aleatoria se denomina *continua*. Por ejemplo, para la variable aleatoria Z anteriormente definida se tiene $\Omega_Z = \{2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12\}.$

Dado que el valor de una variable aleatoria es determinado por el resultado de un experimento, podremos asignar probabilidades a los posibles valores o conjuntos de valores de la variable. En términos de *probabilidad*, para describir la asignación de una probabilidad \mathcal{P} a los valores del rango de una variable aleatoria, según su naturaleza se utilizan dos funciones diferentes, a saber:

- Si la variable aleatoria es discreta, se utiliza la Función de masa o función de distribución puntual.
- Si la variable aleatoria es continua, se utiliza la Función de densidad, función de distribución o función de densidad de probabilidad.

La función de distribución puntual de una variable aleatoria discreta es una función p que representa la probabilidad de que X tome cada uno de los posibles valores (discretos) $x_i, i = 1, 2, ...,$ es decir:

$$p: \ \Omega_X \longrightarrow [0,1]$$

$$x_i \longrightarrow p(x_i) = \mathcal{P}(X = x_i) = \mathcal{P}\big(\{w \in \Omega_X / X(w) = x\}\big)$$
(4.1)

Por lo tanto, la función p(x) satisface las siguientes propiedades:

(i)
$$0 \le p(x), \forall x$$

(ii) $\sum_{x_i \in \Omega_X} p(x_i) = 1$

Por ejemplo, considerar nuevamente el experimento aleatorio correspondiente a arrojar dos veces un dado equilibrado. Como se dijo anteriormente, el espacio muestral asociado es $\Omega = \{(x_1, x_2) | x_i \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}\}$. Sea la variable aleatoria X: "el número de caras pares al arrojar dos veces un dado equilibrado". Resulta evidente que el rango de dicha variable aleatoria es $\Omega_X = \{0, 1, 2\}$. Así, la probabilidad de obtener 2 caras pares puede calcularse muy fácilmente:

$$p(2) = \mathcal{P}(X = 2) = \mathcal{P}\{(x_1, x_2) \in \Omega_X / x_1, x_2 \in \{2, 4, 6\}\} = 9/36 = 1/4$$

De forma similar, la función de densidad de probabilidad de una variable aleatoria continua X es una función $f: \Omega \longrightarrow \mathbb{R}$ que describe la probabilidad de la siguiente manera: si tenemos un subconjunto de números reales $A \subset \mathbb{R}$, la probabilidad de que la variable aleatoria continua X tome un valor en dicho conjunto es $\mathcal{P}(x \in A) = \int_A f(x) \, dx$, con las siguientes propiedades:

(i)
$$f(x) \ge 0, \forall x \in \mathbb{R}$$

(ii) $\int_{\mathbb{R}} f(x) \, \mathrm{d}x = 1$

Otra función que caracteriza la distribución de probabilidad de una variable aleatoria X es la función de distribución acumulada, F(x):

$$F(x) = \mathcal{P}\left(-\infty < X \le x\right) = \mathcal{P}\left(s \in \Omega : X(s) \le x\right), \,\forall x \tag{4.2}$$

En particular, para una variable aleatoria continua se tiene:

$$F(x) = \int_{-\infty}^{x} f(x') dx'$$
(4.3)

Por lo cual F(x) es una función continua, no tiene saltos y todos los conjuntos formados por un solo punto tienen probabilidad cero. Asimismo, la función de densidad de probabilidad f(x) puede calcularse a partir de F(x) derivando, es decir:

$$f(x) = \frac{\mathrm{d}F(x)}{\mathrm{d}x} \tag{4.4}$$

Esperanza y varianza de una variable aleatoria: para una variable aleatoria discreta X con valores posibles $x \in \{x_1, x_2, \ldots, x_N\}$ y sus probabilidades representadas por la función de probabilidad p(x), se define a la esperanza de X como:

$$E[X] = \sum_{i=1}^{N} x_i p(x_i)$$
 (4.5)

y se define la varianza de X como

$$Var[X] = \sigma_X^2 = \sum_{i=1}^{N} (x_i - \mu)^2 p(x_i)$$
(4.6)

 $\operatorname{con}\,\mu \equiv E\left[X\right].$

Análogamente, para una variable aleatoria continua X, la esperanza se calcula mediante la integral de todos los valores y la función de densidad f(x):

$$E[X] = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x) \,\mathrm{d}x \tag{4.7}$$

y la varianza se calcula como:

$$Var\left[X\right] = \int_{-\infty}^{\infty} \left(x - \mu\right)^2 f\left(x\right) dx \tag{4.8}$$

Adicionalmente se define la desviación típica o estándar como la raíz cuadrada positiva de la varianza $DS_X = \sigma_X = \sqrt{Var[X]}$.

En ambos casos, la interpretación intuitiva o significado de la esperanza se corresponde con el valor medio teórico de los posibles valores que pueda tomar la variable aleatoria, $\langle X \rangle$, o también con el centro de masa de los valores de la variable asumiendo que cada valor tiene una masa proporcional a la función de densidad en ellos. En cambio, la varianza da cuenta de la dispersión matemática de los datos con respecto a la media.

Estimación puntual: sea conocer el valor medio de la distribución de los diámetros de nanopartículas de magnetita obtenidas mediante un nuevo método de síntesis. La forma rigurosa de hacerlo es medir el diámetro de todas las nanopartículas sintetizadas y luego calcular el valor medio del diámetro, lo que constituye un proceso arduo y tedioso. Sin embargo, la Estadística provee técnicas que permiten obtener conclusiones generales a partir de un conjunto limitado -pero representativo- de datos (la muestra). En Estadística el tamaño de la muestra es el número de elementos que componen la muestra extraída de una población, necesarios para que los datos obtenidos sean representativos de la población. Cuando se estima (se infiere) no se tiene garantía de que la conclusión que se obtiene sea exactamente correcta, pero la Estadística permite cuantificar el error asociado a la estimación. El objetivo de la estimación puntual es usar una muestra para obtener números que, en algún sentido, sean los que mejor representan a los verdaderos valores de los parámetros de interés. Bajo esos términos, un estimador puntual de un parámetro φ es un valor que puede ser considerado representativo de φ y se indicará $\hat{\varphi}$, pudiéndose expresar el mismo a partir de alguna función de la muestra. En particular, un estimador puntual insesgado es un estimador puntual del parámetro que satisface:

$$E\left[\hat{\varphi}\right] = \varphi,\tag{4.9}$$

donde $E[\hat{\varphi}]$ indica la esperanza de $\hat{\varphi}$. Si el estimador $\hat{\varphi}$ no es insesgado, se denomina sesgo de $\hat{\varphi}$ a

$$b(\hat{\varphi}) = E[\hat{\varphi}] - \varphi. \tag{4.10}$$

En el marco de la estimación puntual es importante aclarar el concepto de funciones de variables aleatorias asociadas al muestreo. Suponer que se selecciona una muestra de tamaño N de una población. Antes de obtener la muestra no se sabe cuál será el valor de cada observación. Así, la primera observación puede ser considerada una variable aleatoria X_1 , la segunda una variable aleatoria X_2 , etc. Por lo tanto, antes de obtener la muestra se denotará X_1, X_2, \ldots, X_n a las observaciones y, una vez obtenida la muestra, los valores observados se denotarán como x_1, x_2, \ldots, x_n . Del mismo modo, antes de obtener una muestra, cualquier función de ella será una variable aleatoria [105, 106], por ejemplo: X, máx $\{X_j\}$, etc. Una vez obtenida la muestra los valores calculados serán denotados en letra minúscula: x, máx $\{x_i\}$, etc.

Para fijar ideas, retomaremos el ejemplo de la distribución de diámetros de las partículas de magnetita. Sea muestrear 500 partículas y medir el diámetro a cada una de ellas. Sean las variables aleatorias X_j : "diámetro de la nanopartícula *j*-ésima", con $j = 1, \ldots, 500$. Luego, los valores obtenidos para dichos diámetros los denotamos como x_j , con $j = 1, \ldots, 500$. Si se desea estimar el diámetro medio de la *población* (media poblacional, μ) puede hacerse mediante el valor medio de las observaciones realizadas sobre la muestra, \overline{x}_N

(asociado a la variable aleatoria $\overline{X}_N = \frac{1}{500} \sum_{j=1}^{N=500} X_j$) pues \overline{X}_N corresponde a un estimador insesgado de la magnitud de interés. A su vez, si se hubieran elegido otras 500 nanopartículas, el valor obtenido de \overline{x}_N hubiera sido, *a priori*, diferente (aquí se nota el carácter aleatorio de la variable \overline{X}_N).

Acorde a la intuición, al incrementar el tamaño de la muestra tomada, el valor de \overline{x}_N convergerá al valor de la media poblacional μ , es decir:

$$\overline{x}_N \xrightarrow{N \to N_p} \mu,$$

siendo N_p el tamaño de la población (Ley de los Grandes Números de Kolmogorov [105, 106]).

Para terminar esta sección, considerar una variable aleatoria Y definida como función de N variables aleatorias X_1, \ldots, X_N , es decir $Y = \mathcal{G}(X_1, \ldots, X_N)$. Conocidas las funciones de densidades de probabilidad de cada una de las N variables, estamos interesados en determinar la función de densidad de probabilidad de la variable aleatoria compuesta Y.

Si las N variables aleatorias son independientes (los valores que toma una de ellas no afectan a los de cualquier otra ni a sus probabilidades), la función de distribución acumulada de Y puede escribirse como:

$$F_Y(y) = \int_{\mathcal{O}} \prod_{k=1}^N f_{X_k}(x_k) \, \mathrm{d}x_1 \dots \mathrm{d}x_N, \qquad (4.11)$$

donde $\mathcal{O} = \left\{ (x_1, \dots, x_N) \in \mathbb{R}^N / \mathcal{G} (x_1, \dots, x_N) \le y \right\}$ y

$$f_{X_1,\dots,X_N}(x_1,\dots,x_N) \equiv \prod_{k=1}^N f_{X_k}(x_k)$$
(4.12)

se denomina comúnmente función de densidad de probabilidad conjunta del vector aleatorio (X_1, \ldots, X_N) [105, 106]. Por último, luego de computar $F_Y(y)$ mediante la expresión (4.11), puede obtenerse la función de densidad de probabilidad de la variable aleatoria Y derivando:

$$f_Y(y) = \frac{\mathrm{d}F_Y(y)}{\mathrm{d}y}.\tag{4.13}$$

4.2. Teoría de Percolación

4.2.1. Introducción

Empezaremos ésta sección describiendo brevemente varios conceptos básicos asociados a los fenómenos críticos en el contexto de *percolación*. Gran parte del atractivo de los modelos de percolación reside en sus aspectos lúdicos y su simplicidad intuitiva y todo lo que se requiere es cierto entendimiento de geometría, matemática elemental y probabilidad. Además, estos modelos sirven como una excelente introducción a los modelos informáticos discretos y al análisis gráfico. Un clásico ejemplo para comprender el concepto de percolación es el del "cocinero distraído". Un cocinero pretende cocinar unas galletitas. Para ello extiende la masa preparada sobre una placa enmantecada en forma de "gotas". Supongamos que cada gota de masa para galletas puede expandirse mientras que las galletas se hornean en un horno (como sucede comúnmente al preparar las típicas *cookies* americanas). Si dos galletas se tocan, se unen para formar una galleta de mayor tamaño. Si el coccinero coloca las "gotas" de masa muy cerca una de la otra, luego de la cocción podemos encontrar una gran galleta que se extiende desde un borde de la placa hasta el borde opuesto (Figura 4.1).



Figura 4.1: Galletas ubicadas en una placa para horno. Notar que existe un camino formado por galletas superpuestas que conecta las aristas verticales opuestas de la placa. Si dicho camino existe, se dice que las galletas "percolan" la placa o bien que existe un grupo completamente extendido o grupo percolante (*spanning cluster* en inglés).

Si existe una galleta tal que abarca toda la placa (sistema), se dice que se ha producido la transición de percolación. Si no existe tal galleta, la bandeja de horno está por debajo del umbral de percolación.

Consideremos un ejemplo más abstracto para aclarar el concepto de percolación. Representemos la bandeja para horno por un entramado (*lattice*) donde cada sitio presenta uno de dos estados: ocupados o vacío. Un entramado cuadrado formado por $N \times N$ sitios se dice que tiene tamaño L = N. Cada sitio es ocupado de forma independiente de sus vecinos con probabilidad p o, equivalentemente, se ocupa una fracción p de sitios en forma aleatoria. Este modelo de percolación se denomina *percolación de sitio* (*site percolation*). Los sitios ocupados están aislados o bien están formando grupos con sus vecinos más cercanos. Se define *cluster* o *grupo* a un conjunto de sitios de la red más cercanos ocupados (ver Figura 4.2). Si p es pequeña, se espera que solo aparezcan pequeños *clusters* aislados (Figura 4.3, p = 0.2). Si p es cercana



Figura 4.2: Ejemplo de un *cluster* (grupos de sitios) en el modelo de percolación de sitio para un sistema cuadrado de tamaño lineal L = 2. Los dos sitios vecinos más cercanos ocupados (pintados) en (b) son parte del mismo *cluster*; los dos sitios ocupados en (a) no son vecinos más cercanos por lo que no forman parte del mismo *cluster*.

a la unidad, esperamos que la mayoría del entramado (red) esté ocupado, y que los sitios ocupados formen un gran *cluster* que se extiende desde una arista a la opuesta (Figura 4.3, p = 0.8). Dicho *cluster* se denomina "grupo extendido", "grupo completamente extendido" o "grupo percolante" (*spanning cluster*). Si se inicia con una red de tamaño infinito completamente desocupada (p = 0), y se van llenando de a uno y al azar los sitios de dicha red, puesto que no existe un grupo extendido para valores de p pequeños y que si está presente cuando p es cercana a la unidad, debe existir un valor intermedio de p al cual aparezca el grupo extendido por primera vez. Si el sistema es infinito ($L \rightarrow \infty$), existe una probabilidad umbral p_{∞} definida de la siguiente forma:

 $p < p_{\infty}$, no existe ningún grupo percolante y todos los *clusters* son finitos $p \ge p_{\infty}$, existe al menos un grupo percolante

donde el valor del *umbral de percolacion* p_{∞} depende de varias características del sistema, como ser su simetría y dimensión topológica [107].

Para fijar las ideas desarrolladas considerar el siguiente ejemplo físicoquímico [108]: considerar que los sitios ocupados corresponden a material conductor de la corriente eléctrica, que los sitios desocupados están compuestos por un aislantes eléctricos y que la corriente eléctrica solo puede desplazarse a través de los sitios conductores más cercanos entre sí. Se inicia un experimento con una red llena de sitios aislantes. Luego, en forma progresiva y aleatoria se reemplazan de a uno los sitios aislantes por conductores. Respecto a la formación de grupos de sitios conductores, usando las ideas detalladas más arriba, dos sitios conductores pertenece al mismo grupo si están conectados por un camino de vecinos más cercanos. La corriente eléctrica fluirá a través de dicho grupo. De esta forma, para bajas fracciones de sitios conductores (p) éstos estarán completamente aislados o bien formarán pequeños grupos con sus vecinos más cercanos y por lo tanto la mezcla



Figura 4.3: Ejemplos de configuraciones de un sistema de percolación de sitio conformado por un entramado cuadrado de tamaño L = 16 para tres valores de fracción de ocupación diferentes p = 0.2, 0.59 y 0.8. Los sitios ocupados se muestran oscurecidos. Notar que en este ejemplo existe un grupo percolante para p = 0.59 y 0.8.

se comporta como un aislante ya que no existe un camino conductor que conecte aristas opuestas del material. Para valores de p mucho mayores, la mezcla se comporta como un conductor eléctrico pues existen múltiples caminos conductores que conecten aristas opuestas del material. Si el tamaño del sistema es mucho mayor que el tamaño de cada sitio (denominado sistema infinito) existe una fracción intermedia p_{∞} a la cual la corriente eléctrica puede empezar a *percolar* desde una arista hasta su opuesta. Debajo de p_{∞} el sistema infinito se comporta como aislante mientras que por encima de p_{∞} el sistema infinito se comporta como conducto de la corriente eléctrica. Luego, la transición de fase geométrica viene acompañada con un cambio drástico en las porpiedades eléctricas del material, y el punto crítico de dicho cambio está caracterizado por el umbral de percolación p_{∞} .

Hasta el momento se han considerado problemas de percolación *de sitio*, donde los sitios de un entramado son ocupados aleatoriamente. Sin embargo, los ejemplos más naturales de percolación pertenecen a *percolación en el continuo*, donde las posiciones de los dos componentes en una mezcla aleatoria no están restringidas a sitios discretos en un entramado regular. Por ejemplo, podemos ubicar discos circulares en forma aleatoria en una caja cuadrada bidimensional, como se muestra en la Figura 4.4. Dos discos forman parte del mismo grupo si se tocan o solapan y se tiene un grupo percolante si existe un grupo que conecta dos aristas opuestas formado por discos que se tocan o solapan.

En ese contexto, para definir la magnitud relevante equivalente a p debe tomarse en cuenta la dimensión topológica del sistema y de los objetos percolantes que lo componen. En el caso de sistemas *tridimensionales*, dicha magnitud (que denotaremos como Φ) es la *fracción en volumen* de los objetos percolantes (adimensional) o bien la cantidad de objetos percolantes por unidad de volumen (*densidad de objetos* o *concentración de objetos*, medi-



Figura 4.4: Percolación en el continuo de discos ubicados aleatoriamente en una caja cuadrada bidimensional

da en unidades de L^{-3} , con L el tamaño lineal del sistema)⁴. En cuanto a los sistemas de percolación en el continuo *bidimensionales*, se distinguen los sistemas con objetos percolantes bidimensionales (que poseen área propia) de aquellos con objetos percolantes unidimensionales (aquellos que no tienen área propia). En el primero de los casos la magnitud relevante en términos de percolación puede ser la *fracción en superficie* de los objetos percolantes (adimensional) o bien la cantidad de objetos percolantes por unidad de área (medida en unidades de L^{-2} , con L el tamaño lineal del sistema). Un ejemplo de este tipo de sistema son los sistemas bidimensionales de discos percolantes no presentan área, solo se suele considerar como magnitud percolativa característica la densidad superficial de objetos [108–117]. Luego, para sistemas bi o tri-dimensionales infinitos, se tendrá

 $\Phi < \Phi_{\infty}$, no existe ningún grupo percolante y todos los *clusters* son finitos $\Phi \ge \Phi_{\infty}$, existe al menos un grupo percolante

donde Φ_{∞} indica el valor critico de fracción en volumen o superficie, concentración (superficial o en volumen) o densidad de objetos percolantes por encima de la cual existe al menos un grupo percolante completamente extendido bi o tri-dimensional, respectivamente.

En nuestra experiencia diaria estamos familiarizados con los cambios de fases de la materia. Uno de los ejemplos más comunes es el del agua, que

 $^{^4\}mathrm{Como}$ se describe en el Apéndice A la forma correcta de caracterizar el tamaño de un sistema percolativo es la relación entre el tamaño lineal del sistema Ly una dimensión característica de los objetos percolantes ℓ (relación de escalas), mas que el tamaño absoluto del sistema.

puede existir como sólido, líquido o gas.⁵ Es sabido que el agua cambia de una fase a otra a una presión y temperatura bien definidas. Por ejemplo, la transición de hielo a agua liquida ocurre a 0°C a 1 bar. Ese tipo de cambio es un ejemplo de una transición de fase termodinámica. La mayoría de las sustancias también exhiben un punto crítico: por encima de una presión y temperaturas particulares ya no es posible distinguir entre fase gas y líquida.

Otro ejemplo de un punto crítico ocurre en los sistemas ferromagnéticos a la temperatura de Curie T_c y campo magnético nulo. Sabemos que a bajas temperaturas algunas sustancias exhiben ferromagnetismo, una magnetización espontánea en ausencia de un campo magnético externo. Si se incrementa la temperatura de un material ferromagnético, la magnetización espontánea del material disminuye en forma continua y desaparece por completo a la temperatura T_c . Para $T > T_c$ el material es paramagnético.

Los sistemas percolativos también presentan un punto crítico: se trata de una transición de fase geométrica de un estado de baja conectividad a uno de alta conectividad cuyo punto crítico está dado por el umbral de percolación. Un sistema percolativo infinito en el umbral de percolación ($p_{\infty} \circ \Phi_{\infty}$, según corresponda) tiene una propiedad interesante denominada invarianza de escala: sus propiedades topológicas-estructurales no dependen de la escala de observación utilizada. De esta forma, el concepto de invarianza de escala, umbral de percolación y fractalidad (autosimilaridad) están íntimamente relacionados. La Figura 4.5 muestra la arquitectura autosimilar de un grupo percolante en un sistema de percolación de sitio de gran tamaño en el umbral de percolación. Tres de las imágenes son ampliaciones de las zonas marcadas con recuadros blancos [122].

4.2.2. Descriptores de un sistema percolativo

Considerar un sistema con \mathcal{N} objetos percolantes. Hasta ahora nuestra discusión se ha centrado en el *umbral de percolación* y en la aparición de, al menos, un grupo percolante por encima de dicho umbral. Otra cantidad que caracteriza la percolación es $P_{sc}(\Phi)$, la probabilidad de que un elemento del sistema pertenezca al grupo percolante, es decir

$$P_{sc} = \frac{\text{cantidad de elementos en el grupo percolante}}{\mathcal{N}}$$
(4.14)

Consideremos que los objetos percolantes están agrupados en \mathcal{M} clusters (\mathcal{M} es la cantidad total de clusters en el sistema). Sea \mathcal{M}_s la cantidad de

⁵Al momento de la escritura de esta Tesis han sido descritas dieciocho estructuras cristalinas del hielo [118]. Además, se ha demostrado que las fuerzas de largo alcance asociadas a la presencia de una superficie hidrófilica en contacto con agua induce una arquitectura laminar regular en forma de panal de abejas que ha sido denominada por muchos autores "el cuarto estado de agregación del agua" [119, 120]. Por otro lado existe una discusión muy activa sobre la inducción de una estructura cuadrada de hielo inducida por laminas de grafeno (ver, por ejemplo, la ref. [121])



Figura 4.5: Arquitectura autosimilar de un grupo percolante en un sistema de percolación de sitio de gran tamaño en el umbral de percolación. Tres de las imágenes son ampliaciones de las zonas marcadas con recuadros blancos.

clusters de tamaño s (s-clusters) y $j_s \equiv M_s/M$ la fracción de s-clusters. También se define la cantidad

$$w_s \equiv \frac{s\mathcal{M}_s}{\sum\limits_s s\mathcal{M}_s} = \frac{s\mathcal{M}_s}{\mathcal{N}} \tag{4.15}$$

que corresponde a la probabilidad de que un elemento percolante pertenezca a un *s*-cluster. En el formalismo de Teoría de Percolación resulta conveniente definir al *tamaño medio de cluster* como

$$S \equiv \frac{\sum\limits_{s} s^2 \mathcal{M}_s}{\sum\limits_{s} s \mathcal{M}_s} \tag{4.16}$$

donde, para evitar la divergencia, la suma excluye al grupo percolante.⁶

Resulta conveniente asociar al sistema una dimensión lineal de conectividad o *longitud de conectividad* $\xi(\Phi)$. Una manera de hacerlo es definir el

⁶Notar que $\mathcal{N}, S, \mathcal{M}_s, \mathcal{M}$ y j_s son función de la densidad superficial de objetos, Φ .

radio de giro de un s-cluster como

$$R_s \equiv \frac{1}{s} \sum_{i=1}^{s} \left(\mathbf{r}_i - \overline{\mathbf{r}} \right)^2 \tag{4.17}$$

 donde

$$\bar{\mathbf{r}} \equiv \frac{1}{s} \sum_{i=1}^{s} \mathbf{r}_i \tag{4.18}$$

y \mathbf{r}_i es la posición del *i*-ésimo elemento percolante en el mismo grupo. De esta forma, la cantidad $\bar{\mathbf{r}}$ coincide con la definición familiar del centro de masa del grupo. Usando esta definición, la longitud de conectividad $\boldsymbol{\xi}$ se define como

$$\xi^{2} \equiv \frac{\sum_{s} (s-1) w_{s} R_{s}^{2}}{\sum_{s} (s-1) w_{s}}$$
(4.19)

Focalizaremos de ahora en más nuestra atención en sistemas de percolacion en el continuo. Hasta ahora hemos establecido que en los sistemas percolativos donde el tamaño de los objetos percolantes es despreciable frente al tamaño del sistema la transición de percolación ocurre en un valor bien definido de umbral de percolación, denotado como Φ_{∞} . Sea $\wp_L(\Phi) = \wp(\Phi; L)$ la probabilidad de que un sistema de percolación en el continuo de tamaño Lpercole a una fracción de objetos Φ (fracción en área o volumen, o densidad de objetos por unidad de área o volumen, según corresponda). Se denomina regla de percolación, y se denota como \Re , siguiendo la notación de Reynols y colaboradores [123], a la condición que debe satisfacerse en un sistema para que exista percolación. Por el momento, para facilitar el análisis, tomemos como regla de percolación la formación de un grupo percolante que conecte las aristas verticales de un sistema bidimensional cuadrado (percolación horizontal). De esta forma, $\wp_L(\Phi)$, denominada comúnmente función de probabilidad de percolación, da la probabilidad de que exista al menos un grupo percolante en un sistema con $L \ge \Phi$ dados.

Dada una regla de percolación definida, puede demostrarse [124–130] que la probabilidad de percolación en el umbral de percolación converge a un valor definido en sistemas de tamaño infinito, es decir

$$\lim_{L \to \infty} \wp_L \left(\Phi_\infty \right) = c, \tag{4.20}$$

para una constante real $0 \le c \le 1$. De esta forma, por lo descrito en la Sección 4.2.1, para un sistema infinito se tiene

$$\wp_{L\to\infty} \left(\Phi \right) = \wp_{\infty} \left(\Phi \right) = \begin{cases} 0, & \Phi < \Phi_{\infty} \\ c, & \Phi = \Phi_{\infty} \\ 1, & \Phi > \Phi_{\infty}. \end{cases}$$
(4.21)

Así $\wp_{\infty}(\Phi)$ es una función escalón en $\Phi = \Phi_{\infty}$.

Otra función de interés es la función de distribución de probabilidad de percolación $\Gamma_L(\Phi)$ definida como

$$\Gamma_{L}(\Phi) \equiv \frac{\mathrm{d}\wp_{L}}{\mathrm{d}\Phi}(\Phi) = \lim_{\Delta\Phi\to0} \frac{\wp_{L}(\Phi + \Delta\Phi) - \wp_{L}(\Phi)}{\Delta\Phi}$$
(4.22)

Así las cosas, partiendo de un sistema vacío y agregando de a uno y en forma aleatoria elementos percolantes, $\Gamma_L(\Phi)$ representa el incremento en la probabilidad de percolación (normalizado por el incremento en la concentración de objetos, Φ) asociado al aumento en la densidad de objetos $\Delta\Phi$ [107].

Centremos ahora nuestra atención en sistemas percolativos finitos. Cabe preguntarnos cómo es la transición de percolación en dichos sistemas. Si partimos de un sistema finito inicialmente vacío e incorporamos objetos percolantes de a uno y registramos el valor de Φ para el cual aparece el primer grupo percolante, resulta evidente que es poco probable lograr percolación con una concentración de objetos pequeña. A su vez, es poco probable tener sistemas con Φ muy grandes sin haber logrado percolación. En cambio, en la mayoría de los casos observaremos la aparición de un grupo percolante para valores de Φ intermedios. Matemáticamente se tienen las condiciones de contorno:

$$\lim_{\Phi \to 0} \Gamma_L \left(\Phi \right) = \lim_{\Phi \to \infty} \Gamma_L \left(\Phi \right) = 0 \tag{4.23}$$

Por las expresiones (4.22) y (4.23) se tiene que $\wp_L(\Phi)$ varía poco en las condiciones de frontera $\Phi \to 0$ y $\Phi \to \infty$. A su vez $\Gamma_L(\Phi)$ es la función de densidad de probabilidad de la variable aleatoria Φ , donde Φ en este contexto se refiere a la concentración de objetos percolantes a la cual aparece el primer grupo percolante y $\wp_L(\Phi)$ es la función de distribución acumulada asociada (explicitando la condición trivial $\wp_L(\Phi = 0) = 0, \forall L$).

Debido a que el sistema es finito, existe una probabilidad finita de encontrar un grupo percolante para cualquier concentración de objetos finita. Como cualquier otra función de distribución de probabilidad, $\Gamma_L(\Phi)$ presenta dos parámetros característicos: la densidad media de objetos a la cual aparece un grupo percolante (esperanza), $\langle \Phi \rangle_L$, y su varianza, Δ_L^2 , (o bien el desvío estándar Δ_L). Respecto al cómputo analítico de esos parámetros, $\langle \Phi \rangle_L$ corresponde a la esperanza de la variable aleatoria Φ (ver Sección 4.1) y se calcula como

$$\langle \Phi \rangle_L = \int_0^\infty \Phi \Gamma_L \left(\Phi \right) \mathrm{d}\Phi \tag{4.24}$$

mientras que la varianza se calcula como $\Delta_L^2 = \langle \Phi^2 \rangle_L - \langle \Phi \rangle_L^2$, con $\langle \Phi^2 \rangle_L = \int_0^\infty \Phi^2 \Gamma_L(\Phi) \, \mathrm{d}\Phi$.

Dados un sistema percolativo y una regla de percolacion definidas, cabe cuestionar cuál es la dependencia de $\langle \Phi \rangle_L$ y Δ_L con el tamaño del sistema L y cómo se ve modificada la curva $\wp_L (\Phi)$ al modificar el tamaño de un sistema percolativo. En el marco de la teoría de Percolación esto se conoce como el escalado de dichas magnitudes. La dependencia de los parámetros característicos de un sistema percolativo con su tamaño puede abordarse mediante el método de escalado de sistemas finitos [107, 125, 131–137]. Sin embargo, el formalismo mas general utilizado para esa clase de análisis se sustenta en la Teoría del Grupo de Renormalización en el Espacio Real (RSRGT, por sus siglas en ingles), que consta de examinar las cantidades físicas cerca del punto crítico y probablemente sea uno de los métodos mas importantes desarrollados en física teórica de las últimas tres décadas. Como se describe en el Apéndice A, combinando las expresiones que surgen de la RSRGT con simulaciones Monte Carlo (método abreviado MC–RSRGT) pueden obtenerse los parámetros característicos de los sistemas percolativos.

4.3. Percolación en materiales compuestos anisotrópicos

Como se discutirá en la Sección 4.4, bajo las condiciones de preparación adecuadas, la TEA en sistemas SEC puede estudiarse en términos de percolación de segmentos de rectas en sistemas bidimensionales.⁷ Esos sistemas quedan caracterizados en su totalidad por un conjunto finito de parámetros estructurales. Para estudiar la relación entre dichos parámetros estructurales y la TEA, primero debe desarrollarse un algoritmo validado para redes isotrópicas (sin orientación preferencial de los segmentos de rectas) cuadradas que reproduzca los resultados teóricos presentados en trabajos anteriores y luego modificarlo adecuadamente para estudiar sistemas anisotrópicos para los cuales escasean notoriamente los resultados disponibles en bibliografía [63, 64, 135]. Para el primer caso resulta conveniente estudiar el comportamiento de escalado de los parámetros percolativos $\langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell}$ y $\Delta_{L,r=1,\ell}$, donde ℓ es la longitud de los segmentos de recta y la relación de aspecto, r, se define en un sistema bidimensional rectangular como $r = L_p/L_n$, con L_p la longitud del sistema considerada en la regla de percolación fijada y L_n la longitud del sistema en la dirección ortogonal a L_p . Así, r = 1 se refiere a sistemas cuadrados. Como se detalla en el Apéndice A, para sistemas percolativos bidimensionales cuadrados de agujas de longitud uniforme ℓ la RSRGT describe el escalado de los parámetros $\langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell}$ y $\Delta_{L,r=1,\ell}$ como:

$$\langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell} = \Phi_{\infty,r=1,\ell} + a_\ell L^{-1/\nu - \vartheta} \tag{4.25}$$

⁷Agradezco a los Dres. Igor Stankovic (Institute of Physics Belgrade, República de Serbia), Cristopher Moore (Santa Fe Institute, Estados Unidos), Stephan Mertens (Ottovon-Guericke University, Alemania, y Santa Fe Institute) y Jiantong Li (Kungliga Tekniska Högskolan, Suecia) por su desinteresada ayuda en la temática de escalado y conductividad en sistemas percolativos.

$$\Delta_{L,r=1,\ell} = c_{\ell} L^{-1/\nu} \tag{4.26}$$

siendo $\Phi_{\infty,r=1,\ell}$ el umbral de percolación para sistemas infinitos (densidad crítica), L la longitud de la arista del sistema, a_{ℓ} y c_{ℓ} los factores preexponenciales, ν el exponente de longitud de correlación (1/ ν se denomina exponente de escalado) y ϑ el coeficiente de corrección del exponente de escalado para sistemas bidimensionales cuadrados [125, 131, 132, 138].

El desvío estándar de la función de distribución de la probabilidad de percolación, $\Delta_{L,r=1,\ell}$, está relacionado con el "ancho" de la distribución de la siguiente forma: cuanto mayor es el valor de $\Delta_{L,r=1,\ell}$ mayor es el intervalo de valores de Φ para el cual se produce con probabilidad apreciable la transición percolativa. Como se describió en la Sección 4.2.2, para un sistema finito existe probabilidad no nula de obtener un *cluster* percolativo aun cuando $\Phi < \Phi_{\infty,r=1,\ell}$. En cambio para un sistema infinito la función de probabilidad de percolación es una función escalón en $\Phi_{\infty,r=1,\ell}$, es decir $\Delta_{\infty,r=1,\ell} = 0, \forall \ell$. Luego, $\Delta_{L,r=1,\ell}$ debe ser una función monótona decreciente respecto de L, cuya funcionalidad está descrita por la igualdad (4.26). Dicho de otro modo, la transición percolativa se hace más y más angosta al aumentar el tamaño del sistema.⁸

En cuanto a la igualdad (4.25), trabajos anteriores han demostrado que los sistemas de percolación de sitio y sistemas de percolación de segmentos de rectas en el continuo pertenecen a la misma *universalidad* de percolación, es decir, tienen los mismos exponentes críticos [116]. Mas aún, estudios previos muestran que todos los sistemas pertenecen a la misma universalidad si la dimensión topológica del sistema, regla de percolación, condiciones de contorno y relación de aspecto (r) son las mismas [132]. Utilizando argumentos generales de escalado, se espera que la convergencia de todos los sistemas finitos esté dada por el exponente $-1/\nu$, con $\nu = 4/3$ en sistemas bidimensionales (2D) [107]. Sin embargo, siguiendo la publicación inicial de Ziff [111], Hovi y Aharony [131, 132, 138] demostraron a través de RSRGT que el decaimiento por escalado del valor medio de la densidad de objetos percolantes $\langle \Phi \rangle_L$ está caracterizado por el exponente $-1/\nu - \vartheta$. Recientemente [125] se ha encontrado que para sistemas cuadrados (r = 1) de agujas percolantes $\vartheta = 0.83 \pm 0.02$, consistente con los valores previamente reportados 72/91 $[139], 0.85 [140] \ge 0.90 \pm 0.02 [110],$ mientras que para sistemas rectangulares $(r \neq 1)$ se tiene $\vartheta = 0$ [125]. La deducción de las expresiones (4.26) y (4.25) se detalla en el Apéndice A.

Respecto al valor del umbral de percolación, recientemente Li y Zhang [136] reportaron para sistemas isotrópicos cuadrados de agujas percolantes $\Phi_{\infty,r=1,\ell=1} = 5.63726 \pm 0.00002$, consistente con el valor 5.71 ± 0.24 repor-

у

⁸Algo similar sucede con las transiciones de fase termodinámicas, que ocurren en unas condiciones bien definidas en sistemas macroscópicos y en un intervalo de condiciones en sistemas de tamaño reducido.

tado por Pike y Seager cuatro décadas atrás [141]. Posteriormente Żeželj, Stanković y Belić [125] evaluaron el escalado de $\langle \Phi \rangle_{L,r,\ell=1}$ para diferentes valores de relación de aspecto y mostraron que en sistemas rectangulares $\Phi_{\infty,r,\ell=1} \approx 5.63726$, $\forall r$, mientras que Mertens y Moore [65] estimaron con mayor precisión la densidad crítica, reportando $\Phi_{\infty,r=1,\ell=1} = 5.6372858(6)$.

4.4. Simplificación geométrica del sistema SEC en el estudio de la TEA

Como se describió en el Capítulo 1, todas las muestras de compositos PDMS–Fe₃O₄[Ag] 4.2% v/v preparadas utilizando las condiciones experimentales detalladas en la Sección 2.2 exhibieron conductividad eléctrica apreciable solamente en la dirección de orientación preferencial del relleno (o sea, TEA).

Resulta de gran interés tecnológico evaluar la reproducibilidad de obtención de sistemas SEC que exhiban TEA. Dicha evaluación conlleva a la necesidad de determinar cómo influye la estructura del relleno en la probabilidad de obtener TEA. En vista de responder ese interrogante, se llevó a cabo un análisis extensivo de la microarquitectura del material SEC mencionado. Durante el curado del material compuesto, la aplicación del campo magnético externo (\mathbf{H}_{curing}) induce la magnetización de las micropartículas híbridas de magnetita-plata (por magnetización de las NPs de magnetita que la conforman). Las interacciones de acoplamiento magnético entre estas micropartículas de relleno genera un ordenamiento espontáneo del relleno en forma de pequeños segmentos de cadenas (cada uno formado por un gran número de μ Ps). Posteriormente, la interacción magnética dipolar (del tipo cabeza-cola) entre estas aglomeraciones de μ Ps genera el acoplamiento de éstas, con formación de estructuras catenarias mayores, que denominamos pseudo-cadenas. Si el contenido de relleno es muy reducido, en el material estructurado final se observarán estas pseudo-cadenas separadas unas de las otras por distancias características del mismo orden que el tamaño de dichas pseudo-cadenas, o aún mayores. Este material puede no presentar conductividad eléctrica apreciable en ninguna dirección. Por otro lado, si el contenido de relleno es muy elevado, en el material estructurado final se observará una distribución inhomogénea de relleno orientado preferentemente en dirección de aplicación del campo magnético durante el curado. Esta estructura tiene aparejada conductividades eléctricas elevadas en ambas direcciones del material (en la dirección de orientación preferencial del relleno y en la dirección ortogonal). Lo observado para el composito de interés corresponde a una situación intermedia: por interacción aleatoria del tipo cabeza-cola entre las pseudo-cadenas, se establecen agrupaciones de relleno de mayor tamaño que también están orientadas preferentemente en la dirección de \mathbf{H}_{curing} . Denominaremos a estas estructuras columnas. Cada una corresponde a un cluster formado por varias pseudo-cadenas. Bajos las condiciones de preparación adecuadas, estas estructuras de orden mayor conectan lados opuestos de un SEC en la dirección de aplicación de \mathbf{H}_{curing} y se encuentran separadas una de las otras en la dirección ortogonal a ésta. Esta anisotropía estructural implica que sólo pueden establecerse lineas de corriente eléctrica en la dirección de \mathbf{H}_{curing} , por lo que el SEC exhibirá TEA. Es preciso tomar en cuenta que en micrografías SEM del material SEC PDMS-Fe₃O₄[Ag] 4.2% v/v pueden discretizarse claramente las pseudo-cadenas individuales que conforman las diferentes columnas: las pseudo-cadenas aparecen como estructuras oblongas, mas gruesas en el centro y mas delgadas en los extremos. Entonces, una dada pseudo-cadena se distingue de la consecutiva por dos características: el ángulo pequeño entre las pseudo-cadenas y la observación de un adelgazamiento en el inicio y fin de cada una de ellas. En vista de esto, a partir de las micrografías SEM puede determinarse la distribución de longitudes, diámetros y orientación de las pseudo-cadenas (es decir, el ángulo comprendido entre las pseudo-cadenas y \mathbf{H}_{curing}).



Figura 4.6: Distribuciones angulares de las pseudo-cadenas en SEC PDMS-Fe₃O₄[Ag] 4.2 % v/v. La línea continuas corresponde a la distribución normal de ajuste, dada por la Ecuación (4.27). Los parámetros de ajuste recuperados se muestran insertados.

La Figura 4.6 muestra el histograma obtenido para la distribución angular de las pseudo-cadenas para el SEC de referencia, obtenidos por microscopía SEM. Dicho histograma puede ajustarse empíricamente mediante una función de distribución Gaussiana (linea continua en dicha Figura) dada por la expresión:

$$f_{\theta} = p(\theta; \langle \theta \rangle, \sigma_{\theta}) = \frac{1}{\sigma_{\theta} \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \langle \theta \rangle)^2}{2\sigma_{\theta}^2}\right]$$
(4.27)

centrada en la dirección de \mathbf{H}_{curing} (es decir, $\langle \theta \rangle = 0^{\circ}$) con un desvío es-
tándar $\sigma_{\theta} = (4.65 \pm 0.02)^{\circ}$ (conteo realizado sobre 389 pseudo-cadenas). El excelente grado de ajuste de dicha distribución radica en la aleatoriedad de las interacciones cabeza-cola entre agrupaciones de partículas de relleno durante la estructuración del material. A su vez, la reducida dispersión angular (pequeño valor de σ_{θ}) es consecuencia del intenso campo magnético utilizado durante el curado del SEC.

La Figura 4.7 muestra los histogramas asociados a las distribuciones de longitudes (ℓ) y diámetros medidos a mitad de longitud (d) de las pseudocadenas, obtenidas computando 364 y 311 pseudo-cadenas, respectivamente. En ambos casos se obtiene un excelente grado de ajuste utilizando una función de distribución log-normal

$$f_{\lambda} = p\left(\lambda; \langle \lambda \rangle, \sigma_{\lambda}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\lambda}\lambda} \exp\left[\frac{-\left(\ln\lambda - \ln\langle\lambda\right)^{2}}{2\sigma_{\lambda}^{2}}\right]$$
(4.28)

Dicha distribución es comúnmente utilizada para la caracterización estructural de sistemas anisotrópicos del tipo MRE (*Magnetorheological Elastomer*, Elastomero magnetoreológico) y ferrofluídicos [142]. Para el ajuste relativo a las longitudes se tiene $\lambda = \ell$, los parámetros de ajuste $\langle \ell \rangle = (1.35 \pm 0.01)$ mm y $\sigma_{\ell} = (0.26 \pm 0.01)$ mm con $\mathcal{R}^2 = 0.9965$. Para el ajuste relativo a los diámetros se tiene $\lambda = d$, los parámetros de ajuste $\langle d \rangle = (10.40 \pm 0.02) \, \mu$ m y $\sigma_d = (0.30 \pm 0.01) \, \mu$ m con $\mathcal{R}^2 = 0.9977$. Adicionalmente, el cómputo de la densidad media de cadenas en planos colineales a \mathbf{H}_{curing} arroja el valor $\Phi \approx 12$ pseudo-cadenas×mm⁻².



Figura 4.7: Distribuciones de longitudes (a) y diámetros medidos a mitad de longitud (b) para las pseudo-cadenas en SEC PDMS-Fe₃O₄[Ag] 4.2 % v/v. Las líneas continuas corresponden a distribuciones log-normales de ajuste, dadas por la Ecuación (4.28). Los parámetros de ajuste recuperados se muestran insertados en cada panel.

Corresponde destacar aquí que se observan histogramas muy similares para diferentes muestras de SEC de referencia preparadas bajo las mismas condiciones experimentales y mismo contenido de relleno, indicativo de la robustez del proceso de fabricación del SEC de referencia.

Si bien la arquitectura interna de dichos sistemas SEC es compleja, en el caso bajo estudio puede modelarse la misma bajo la siguiente consideración: como muestra la Figura 4.7 el diámetro de las pseudo-cadenas es mucho menor que la longitud de dichas estructuras. Por consiguiente, en el presente análisis cada pseudo-cadena serán modelada geométricamente como un *segmento de recta* de longitud igual a la de la pseudo-cadena.

Habiendo simplificado el aspecto geométrico-estructural del sistema SEC bajo análisis queda contemplar el fenómeno de transporte eléctrico en dichos sistemas compuestos. Dicho fenómeno será evaluado en detalle en el Capítulo 8. Por el momento, basta considerar el resultado principal que arroja dicho análisis: el mecanismo físico que gobierna el transporte eléctrico en el material SEC en estudio es el tuneleo electrónico entre dos regiones de relleno separadas por distancias nanométricas o sub-nanométricas (entre dichas regiones de relleno puede haber, o no, matriz polimérica). En otras palabras, existirá un flujo eléctrico apreciable entre dos regiones conductoras de relleno si y solo sí las mismas se encuentran separadas a distancias muy reducidas. Por lo tanto, bajo la simplificación geométrica anteriormente desarrollada, en el presente formalismo se considerará que existe flujo eléctrico apreciable entre dos segmentos de recta solo si éstos se intersectan mutuamente. La Figura 4.8 describe en forma esquemática el modelado físico y estructural del fenómeno.



Figura 4.8: (a) Esquema conceptual de la aproximación de las pseudocadenas por segmentos de rectas. En (b) se muestran en verde los conjuntos percolantes que conectan las aristas verticales. (c) Se considera que existe contacto eléctrico entre dos segmentos de rectas solo si éstos se intersectan.

Es preciso tomar en cuenta aquí dos salvedades. En primer lugar, estrictamente hablando, el transporte eléctrico regido por el tuneleo electrónico entre regiones conductoras de relleno es *extensivo* en todo el material, puesto que el fenómeno involucrado (tuneleo electrónico) no tiene asociada una distancia máxima de corte (cut-off distance) a partir del cual la probabilidad de tuneleo sea estrictamente nula. Sin embargo, como muestran los resultados descritos en el Capítulo 8, en forma consistente a estudios previos realizados sobre sistemas compuestos no estructurados [53, 56, 143–149], sólo existe conductividad eléctrica apreciable entre regiones conductoras separadas a distancias pequeñas (del orden de nanómetro o menores). En segundo lugar, como también se detallará en el Capítulo 8, las pseudo-cadenas de relleno presentan micro y nano fragmentaciones internas con o sin interpenetración de matriz polimérica. Esta afirmación está sustentada mediante evidencia experimental indirecta (modelado de la respuesta piezoresistiva y elástica) y directa (observación de dichas fragmentaciones mediante micrografías SEM). Es este caso, bajo el modelo geométrico contemplado, cada segmento de recta debería ser considerado como un conjunto de segmentos de longitud menor conectados colinealmente en forma cabeza-cola. Sin embargo, bajo nuestra simplificación del transporte eléctrico, dicho conjunto puede considerarse como un único segmento de recta sin pérdida de generalidad. De esta forma, bajo el modelo descrito, no es necesario evaluar en forma exhaustiva las fragmentaciones de las pseudo-cadenas para estudiar la anisotropía eléctrica, sino que resulta suficiente su observación a escala mesoscópica. Por otro lado, en la literatura suelen utilizarse, como será nuestro caso, simulaciones en sistemas bidimensionales para estimar propiedades percolativas de sistemas tridimensionales. Sin embargo, no suele brindarse una argumentación detallada de la validez de dicha simplificación topológica. La preparación de muestras de sistemas SEC cilíndricas y las condiciones de preparación utilizadas para tal fin inducen simetría rotacional en torno al eje de rotación del molde de curado (*i.e.* simetría cilíndrica) [18, 24]. Independientemente de la distribución de los objetos percolantes, se ha observado que la densidad de probabilidad de aparición de los grupos extendidos (spanning clusters) es espacialmente uniforme en los sistemas macroscópicos [107, 129, 132, 150]. En particular, si la distribución de los objetos percolantes es isotrópica, la probabilidad de obtener un único *cluster* percolante es elevada. Mas aún, la probabilidad de que éste *cluster* percolante presente la misma simetría que el sistema al cual pertenece también es elevada. De esta forma, si se observa un grupo extendido en el sistema tridimensional (de simetría cilíndrica), es esperable con elevada probabilidad que también se observe un grupo grupo extendido en el sistema bidimensional asociado correspondientes a cortes en planos radiales centrados en el eje longitudinal del cilindro (molde). Luego, resulta razonable considerar válida la reducción topológica en los sistemas SEC bajo estudio mediante el estudio de dichos cortes. Haciendo ésto puede analizarse mas simplemente su conductividad eléctrica y conectividad percolativa.

De esta forma, un sistema bidimensional de segmentos de recta con distribución anisotrópica (es decir, con distribución angular no uniforme) queda caracterizada por la densidad superficial de objetos percolantes, Φ , las dimensiones del sistema, L_x y L_y , y un conjunto finito de parámetros estructurales $\{\psi_k\} = \{\sigma_\ell, \langle \ell \rangle, \sigma_\theta\}.$

Con el objetivo de extraer parámetros realistas para las simulaciones computacionales, se llevó a cabo una caracterización estructural estadística de muestras de SEC PDMS-Fe₃O₄[Ag], donde el relleno (micropartículas de Fe₃O₄[Ag]) se encuentra organizado formando pseudo-cadenas insertadas en la matriz elastomérica de PDMS. Se encontró que dichas pseudocadenas pueden aproximarse como segmentos de rectas y que la población de pseudo-cadenas presenta una distribución de longitudes aproximadamente log-normal (centrada alrededor de 1.35 mm para el SEC usado de referencia en esta Tesis) y una distribución angular aproximadamente Gaussiana. Esta última está centrada en el eje preferencial dado por la dirección de aplicación del campo magnético durante la preparación de la muestra, con un desvío estándar aproximado de cinco grados.

Los conceptos adquiridos en este capítulo servirán de soporte conceptual para la comprensión del análisis percolativo que se realizará en los tres capítulos siguientes. A su vez, la bibliografía citada pretende servir de referencia para el lector que se inicia en el área de Teoría de Percolación aplicada al diseño de materiales compuestos aislante-conductor.

Capítulo 5

Anisotropía Eléctrica Total: Materiales y métodos numéricos

Do not lose your faith. A mighty fortress is our mathematics. Mathematics will rise to the challenge, as it always has.

Stanislaw Ulam

RESUMEN: En éste Capítulo se aplican los conceptos introducidos en el Capítulo 4 y en los Apéndices A y B para describir en detalle cada uno de los procedimientos algorítmicos y técnicas numéricas utilizadas en la ejecución del análisis de la TEA en materiales compuestos estructurados en términos de sistemas percolativos bidimensionales de segmentos de rectas.

5.1. Estimación de la probabilidad de percolación

Empezaremos por describir la Estadística involucrada en la estimación de la probabilidad de percolación, para luego describir en detalle el mecanismo algorítmico desarrollado.

Consideremos el siguiente experimento aleatorio que consiste en n pruebas: se generan n sistemas rectangulares de tamaño lineal L y relación de aspecto r, cada uno con \mathcal{N} segmentos de recta. La longitud, posición y orientación de los segmentos de recta quedan descritas por el conjunto de parámetros estructurales $\{\psi_k\}$. Se registra la cantidad de sistemas percolantes obtenidos. Sea m dicha cantidad ($m \leq n$). Usando las ideas introducidas en la Sección 4.1 respecto a las funciones de variables aleatorias en muestreos, definimos las n variables aleatorias

$$X_j = \begin{cases} 1, \text{el sistema } j\text{-}\text{ésimo tiene al menos un grupo percolante} \\ 0, \text{caso contrario.} \end{cases}$$

con j = 1, 2, ..., n. Si en cada una de las *j*-ésimas realizaciones consideramos como "éxito" el tener al menos un grupo percolante, la probabilidad de tener éxito en cualquiera de las repeticiones es $\wp_{L,r,\{\psi_k\}}(\Phi)$ y resulta evidente que las variables $X_1, ..., X_n$ son aleatorias, independientes e idénticamente distribuidas. Todas esas variables aleatorias tienen una distribución Bernoulliana [105], es decir

$$X_j \sim Be\left(p\right) \tag{5.1}$$

donde *Be* indica distribución Bernoulliana con j = 1, 2, ..., n y $p \equiv \wp_{L,r,\{\psi_k\}}(\Phi)$. Por propiedades de la distribución de Bernoulli resulta:

$$E[X_j] = p \tag{5.2}$$

$$Var[X_j] = \sigma_{X_j}^2 = p(1-p)$$
(5.3)

Consideremos la variable aleatoria $\overline{X} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} X_j$. Si repetimos \mathcal{H} veces el experimento aleatorio descrito (cada uno con n realizaciones) obtendremos \mathcal{H} valores de \overline{X} a priori diferentes (por la naturaleza aleatoria de \overline{X}). En cada una de esos \mathcal{H} experimentos la probabilidad de obtener un valor $\overline{x} = m/n$ para la estimación de $\wp_{L,r,\{\psi_k\}}$ (Φ), está dada por la distribución del tipo binomial:

$$\mathcal{P}\left(\overline{X} = \frac{m}{n}\right) = \binom{n}{m} p^m (1-p)^{n-m}, \ m \le n$$
(5.4)

Por el Teorema Central del Límite [105]

$$\overline{X} \xrightarrow[n \to \infty]{} N\left(p, \frac{p\left(1-p\right)}{n}\right),\tag{5.5}$$

donde $\xrightarrow{\sim}$ indica convergencia en distribución y N indica distribución Normal o Gaussiana. Así resulta:

$$E\left[\overline{X}\right] = p = \wp_{L,r,\{\psi_k\}}\left(\Phi\right) \tag{5.6}$$

$$Var\left[\overline{X}\right] = \frac{p\left(1-p\right)}{n}.$$
(5.7)

De esta forma, si realizamos un número grande de realizaciones, n, la distribución de los valores de \overline{X} se hace Gaussiana y angosta (la varianza es proporcional a 1/n). Por dichas propiedades, \overline{X} corresponde a un estimador insesgado de $\wp_{L,r,\{\psi_L\}}(\Phi)$ y podemos estimar $\wp_{L,r,\{\psi_L\}}(\Phi)$ con buena

exactitud y precisión incrementando el número de realizaciones ejecutadas [105, 107] pues

$$\overline{x} = \frac{m}{n} \xrightarrow[n \to \infty]{} \wp_{L,r,\{\psi_k\}} (\Phi) .$$
(5.8)

El error de la estimación realizada puede calcularse como $\varepsilon = \sqrt{Var\left[\hat{\varphi}_{L,r,\{\psi_k\}}\right]}$ Sin embargo, deseamos expresar dicho error (incerteza) en términos muestrales y no poblacionales [105], razón por la cual se utiliza el estimador de ε

$$\hat{\varepsilon} = \sqrt{\frac{(m/n)\left(1 - m/n\right)}{n}} \tag{5.9}$$

La Figura 5.1 muestra el comportamiento del estimador $\hat{\varepsilon}$ respecto del número de repeticiones en el experimento, n (a) y respecto al valor de la estimación, m/n (b).



Figura 5.1: Comportamiento del estimador $\hat{\varepsilon}$ respecto del número de repeticiones en el experimento, n (a) y respecto al valor de la estimación, $\hat{\wp} = m/n$ (b).

5.2. Algoritmo

Lo visto en la Sección anterior constituye la base para confeccionar las curvas de Función de Probabilidad de Percolación para nuestro sistema de interés mediante la realización de simulaciones Monte Carlo.

Las simulaciones Monte Carlo se realizaron por implementación de algoritmos escritos en Sage, un sistema de software de matemáticas gratuito de código abierto bajo licencia GPL que combina la potencia de muchos paquetes de código abierto existentes con una interfaz común de Python. Además de presentar una activa comunidad de programadores en su sitio web www.sagemath.org, existen numerosos libros de referencia [151, 152] lo que convierte a Sage en una fuerte y viable alternativa de código abierto a $Magma^{\mathbb{B}}$, $Maple^{\mathbb{B}}$, $Mathematica^{\mathbb{B}}$ y $Matlab^{\mathbb{B}}$. Además, Sage cuenta con una plataforma de ejecución web en tiempo real de algoritmos basados en dicho sistema denominada Sage Cloud disponible en forma gratuita en cloud.sagemath.com.

5.2.1. Construcción computacional del sistema de segmentos de rectas percolantes

En el caso de sistemas cuadrados de segmentos de rectas percolantes de longitud uniforme ℓ y orientación aleatoria (sistemas isótropos), el algoritmo comienza con un cuadrado vacío de tamaño L. A continuación se generan dentro del sistema \mathcal{N} puntos A_i , con $j = 1, 2, \cdots, \mathcal{N}$ de forma aleatoria (es decir, sin correlación espacial). Luego, a una distancia ℓ de esos puntos, se generan los $\mathcal N$ puntos extremos de los elementos percolativos, B_j , con $j = 1, 2, \dots, N$, por generación aleatoria del ángulo de dichos elementos respecto del eje horizontal, θ . Por tratarse de sistemas isótropos, se tiene $-\pi \leq \theta \leq \pi$, con una distribución angular continua y uniforme. Para la generación aleatoria de ángulos y puntos bajo una distribución de probabilidad continua y uniforme se utilizó el módulo nativo de Sage scipy.stats.uniform. El proceso de construcción de sistemas rectangulares anisótropos es completamente análogo. El algoritmo comienza con un rectángulo vacío de tamaño L y relación de aspecto r. A continuación se generan dentro del sistema \mathcal{N} puntos A_i de forma aleatoria y por último, dada las distribuciones angular y de longitudes adoptadas, se generan los \mathcal{N} puntos extremos de los segmentos de rectas.

5.2.2. Estudio de conectividad

Terminada la construcción del sistema de interés, se procede a explorar la intersección entre los diferentes elementos percolantes. Consideremos en primer lugar un sub-sistema constituido únicamente por dos segmentos de rectas, como el mostrado en la Figura 5.2.

Denotemos como $A_j = (x_{A_j}, y_{A_j})$ y $B_j = (x_{B_j}, y_{B_j})$, con $j = 1, \dots, \mathcal{N}$ a los puntos terminales de los segmentos de recta. Con propósitos algorítmicos, dichos segmentos de rectas pueden considerarse como dos vectores en \mathbb{R}^3 donde la tercera coordenada de ambos es nula, es decir:

$$\overrightarrow{A_1B_1} = (x_{B_1} - x_{A_1}) \cdot \hat{x} + (y_{B_1} - y_{A_1}) \cdot \hat{y} + 0 \cdot \hat{z}$$

$$\overrightarrow{A_2B_2} = (x_{B_2} - x_{A_2}) \cdot \hat{x} + (y_{B_2} - y_{A_2}) \cdot \hat{y} + 0 \cdot \hat{z}$$

Resulta evidente que $\overline{A_1B_1} \cap \overline{A_2B_2} \neq \emptyset$ (ambos segmentos de recta se intersectan) si los puntos A_1 y B_1 quedan en los lados opuestos del segmento



Figura 5.2: Sub-sistema de dos segmentos de rectas que se intersectan.

de recta $\overline{A_2B_2}$ y, a su vez, los puntos A_2 y B_2 quedan en los lados opuestos del segmento de recta $\overline{A_1B_1}$. En forma equivalente, los vectores $\overline{A_1A_2}$ y $\overline{A_1B_2}$ deben tener sentidos de rotación opuestos respecto del vector $\overline{A_1B_1}$ y además los vectores $\overline{A_1B_1}$ y $\overline{A_2A_1}$ deben tener sentidos de rotación opuestos respecto del vector $\overline{A_2B_2}$. Utilizando las propiedades del producto vectorial y escalar puede demostrarse fácilmente [153] que ambas condiciones son matemáticamente equivalente a:

$$\left(\overrightarrow{A_1 B_1} \times \overrightarrow{A_1 A_2} \right) \cdot \left(\overrightarrow{A_1 B_1} \times \overrightarrow{A_1 B_2} \right) \le 0$$

$$\left(\overrightarrow{A_2 B_2} \times \overrightarrow{A_2 B_1} \right) \cdot \left(\overrightarrow{A_2 B_2} \times \overrightarrow{A_2 A_1} \right) \le 0$$

De esta forma, si ambas condiciones se satisfacen, los segmentos de rectas en cuestión se intersectan. Por aplicación de las expresiones anteriores se procede a explorar la intersección entre todas los segmentos de recta del sistema. En un sistema con \mathcal{N} segmentos de rectas deben explorarse \mathcal{N}^2 posibles intersecciones. Sin embargo, dada la simetría del problema (si el segmento *i* se intersecta con el segmento *j*, necesariamente el segmento *j* se intersecta con el segmento *i*) y dado que cualquier segmento no se intersecta consigo mismo, el número de intersecciones a explorar es $\mathcal{N}^2/2 - \mathcal{N}$.

Del estudio de las intersecciones entre las \mathcal{N} segmentos de recta resulta una matriz de intersección \mathcal{J} de $\mathcal{N} \times \mathcal{N}$ elementos donde

$$\mathcal{J}_{i,j} = \mathcal{J}_{j,k} = \begin{cases} 1, \text{los segmentos de rectas } i \neq j \text{ se intersectan} \\ 0, \text{caso contrario.} \end{cases}$$

Bajo dicha definición, \mathcal{J} puede usarse como matriz asociada a un grafo de intersección e implementarse los algoritmos de estudio de conectividad entre nodos de un grafo para evaluar la distribución de tamaños de grupos de segmentos de rectas como así también para estudiar el estado percolativo del sistema (es decir, evaluar la presencia de un grupo percolante). En el presente trabajo se confeccionó e implementó un algoritmo del tipo *DFS*, mencionado en el Apéndice B.2, con menor tiempo de cómputo en comparación al disponible en forma nativa en *Sage*.

5.2.3. Cómputo de la probabilidad de percolación

Para el cómputo de la probabilidad de percolación asociada a un dado sistema rectangular bidimensional de tamaño L y relación de aspecto r con segmentos de rectas percolantes (cuya longitud, posición y orientación quedan descritas por el conjunto de parámetros estructurales $\{\psi_k\}$), $\wp_{L,r,\{\psi_k\}}$ (Φ), primero se eligen los valores de Φ para los cuales se quiere determinar el valor de dicha probabilidad. Denotaremos a dichos valores como $\Phi_i = \mathcal{N}_i/L^2$, siendo \mathcal{N}_i la cantidad *i*-ésima de segmentos de recta en el sistema. Para cada uno de esos valores Φ_i se generan n sistemas percolativos con los parámetros estructurales fijados y, utilizando el algoritmo descrito, se evalúa en cada una de la n realizaciones la presencia de (al menos) un grupo percolante bajo la regla de percolación elegida. Sea m_i a la cantidad de sistemas percolantes obtenidos en las n realizaciones para el valor *i*-ésimo de Φ . Por lo descrito más arriba se tiene $\hat{\wp}_{L,r,\{\psi_k\}}$ (Φ_i) = m_i/n . A continuación se repite el procedimiento para los diferentes valores de Φ_i , obteniendo de esta forma la correlación buscada

$$\{\Phi_i\} \longrightarrow \{\wp_{L,r,\{\psi_L\}}(\Phi_i)\} \tag{5.10}$$

El gráfico de dicha correlación constituye la curva de probabilidad de percolación. Para asegurar una buena estimación de $\wp_{L,r,\{\psi_k\}}(\Phi)$ se utilizó un número de repeticiones n no menor a 10^3 para todos los experimentos realizados, que corresponde a un número mayor al utilizado por otros autores sobre temáticas similares [23, 28, 134].

5.2.4. Validación del algoritmo

La validación del algoritmo (cuyos resultados se mostrarán en el Capítulo siguiente) consiste en la confección de curvas de probabilidad de percolación para sistemas cuadrados de segmentos de recta percolantes para diferentes valores de L y ℓ . Si bien las curvas de $\wp_{L,r=1,\ell}$ (Φ) exhiben un comportamiento de estiramiento exponencial⁹ en sus colas [154], con fines prácticos suele considerarse a la función de distribución de probabilidad de percolación $\Gamma_{L,r=1,\ell}$ (Φ) -Ecuación (4.22)- como Gaussiana [23, 155–157]. Así, a partir de los valores computados de $\wp_{L,r=1,\ell}$ (Φ) puede estimarse la densidad percolativa crítica dependiente del tamaño del sistema $\langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell}$ y el desvío estándar

⁹La función de estiramiento exponencial, también conocida como función de Kohlrausch–Williams–Watts (KWW), es utilizada frecuentemente para describir empíricamente tasas de relajación de sistemas físicos poliméricos complejos y corresponde a una funcionalidad del tipo $f_{\beta,k}(\Phi) = k \exp{(\Phi^{\beta})}$.

de la función de distribución $\Delta_{L,r=1,\ell}$ por ajuste mediante una función error, $\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$, de acuerdo con la ecuación

$$\wp_{L,r=1,\ell}\left(\Phi\right) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\Phi - \langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell}}{\Delta_{L,r=1,\ell}}\right) \right]$$
(5.11)

La Figura 5.3 muestra el esquema algorítmico a utilizar.



Figura 5.3: Esquema del algoritmo utilizado para el estudio percolativo de segmentos de rectas (referidas como 'agujas') bajo distribución isotrópica.

Dado un valor de ℓ , a partir de los valores de $\langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell}$ y $\Delta_{L,r=1,\ell}$ puede evaluarse el escalado de dichas magnitudes con el tamaño del sistema L y compararlo con el comportamiento reportado en bibliografía, y de esa forma validar el algoritmo desarrollado.

Otro enfoque complementario a utilizar para la validación del algoritmo se basa en la dependencia de la densidad crítica con el tamaño de los segmentos de recta. La Teoría del Área Excluida y la RSRGT [65, 115–117, 135, 136] sugieren que

$$\ell^2 \Phi_{\infty,r=1,\ell} = \Phi_{\infty,r=1,\ell=1} = 5.6372858(6). \tag{5.12}$$

Así, los valores estimados de $\Phi_{\infty,r=1,\ell}$ para diferentes valores de ℓ mediante un algoritmo validado deben satisfacer la relación anterior.

Por otro lado, para evaluar la isotropía del sistema se computaron las componentes horizontal y vertical de cada una de los segmentos de rectas generados (ℓ_x y ℓ_y en la Figura 5.4, respectivamente). En particular, en el algoritmo de validación para sistemas isotrópicos se utilizaron segmentos de recta de longitud fija ℓ .



Figura 5.4: Componentes horizontal (ℓ_{x_j}) y vertical (ℓ_{y_j}) de cada uno de los segmentos de recta generadas a partir de un punto inicial P_j , un ángulo de orientación respecto del eje horizontal θ_j y una longitud de un segmento de recta ℓ_j .

Definiendo la anisotropía macroscópica del sistema de \mathcal{N} segmentos de rectas como

$$\mathcal{A} \equiv \frac{\sum_{j=1}^{N} \ell_j |\cos \theta_j|}{\sum_{j=1}^{N} \ell_j |\sin \theta_j|}$$
(5.13)

se tiene $\mathcal{A} = 1$ para un sistema perfectamente isotrópico (donde los segmentos de recta no tienen una orientación preferencial en el sistema), $\mathcal{A} = +\infty$ para un sistema con segmentos de recta orientados perfectamente en dirección horizontal y $\mathcal{A} = 0$ para un sistema con segmentos de recta orientados perfectamente en dirección vertical. Debe quedar claro para el lector que, así definida, la anisotropía macroscópica sirve de métrica del grado de anisotropía de la distribución de los segmentos de rectas en el análisis percolativo realizado en los Capítulos siguientes.

En éste Capítulo se lograron aplicar los conceptos introducidos en el Capítulo 4 y en los Apéndices A y B para el desarrollo de una metodología algorítmico-numérica a utilizar para la confección de las curvas de probabilidad de percolacion en sistemas bidimensionales de segmentos de rectas percolantes como sistema modelo para el estudio de la TEA en materiales compuestos estructurados.

En el próximo Capítulo se muestran los resultados asociados a la validación del algoritmo desarrollado.

Capítulo 6

Anisotropía Eléctrica Total: Validación del algoritmo

A fuerza de construir bien, se llega a buen arquitecto. Aristóteles

RESUMEN: Este capítulo muestra los resultados asociados a la validación del algoritmo descrito en el Capítulo 5 para el estudio de las propiedades percolativas de sistemas de segmentos de rectas, reproduciendo resultados previamente reportados para éste tipo de sistemas. A su vez, se reporta por primera vez evidencia numérica de predicciones teóricas para estos sistemas percolativos bajo diferentes reglas de percolación.

6.1. Validación del algoritmo y de predicciones teóricas

Para fijar las ideas desarrolladas en el Capítulo 4, en la Figura 6.1 se muestran algunas configuraciones para sistemas cuadrados de tamaño L = 5con segmentos de rectas con distribución isotrópica y longitud uniforme $\ell = 1$ correspondientes a diversos valores de Φ (medida en unidades de L^{-2} , con Lel tamaño lineal del sistema) construidas siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 5.2.¹⁰ El grupo totalmente extendido (bajo la regla de percolación horizontal) se resalta en color verde, mientras que los segmentos de rectas que no forman parte del grupo percolante se muestran en color azul.

¹⁰Como se mostrará mas adelante en este mismo Capítulo, las configuraciones mostradas son equivalentes a las correspondientes a sistemas con parámetros ℓ' , $L' \ge \Phi/(\ell')^2$.

Notar que al incrementar la densidad de objetos percolantes mayor es la fracción de estos que pertenece al grupo totalmente extendido. Es importante destacar que, aún cuando la configuración mostrada para $\Phi = 5.8$ corresponda a un sistema con percolacion horizontal, dada la naturaleza aleatoria de la generación de estos sistemas, si se ejecutan varias realizaciones de sistemas como el mostrado en la Figura 6.1 para dicho valor de Φ , varios de éstos no mostrarán grupos totalmente extendido. En efecto, al ejecutar un número suficientemente grande de realizaciones de dichos sistemas, n, la cantidad de sistemas percolantes obtenidos será $n \wp_{L=5,r=1,\ell=1}$.



Figura 6.1: Algunas configuraciones para sistemas cuadrados de tamaño L = 5 con segmentos de rectas bajo distribución isotrópica y longitud uniforme $\ell = 1$ correspondientes a diversos valores de Φ (medida en unidades de L^{-2} , con L el tamaño lineal del sistema). El grupo totalmente extendido (bajo la regla de percolación horizontal) se resalta en color verde, mientras que los segmentos de rectas que no forman parte del grupo percolante se muestran en azul. Notar que, al incrementar la densidad de objetos percolantes, mayor es la fracción de ellos que pertenece al grupo percolante.

En la Figura 6.2 se muestra la distribución puntual (histograma) de valores de anisotropía macroscópica [Ecuación (5.13)] para un sistema cuadrado

con L = 4500 y $\ell = 1000$, para un total de 10500 realizaciones con $\mathcal{N} = 10^3$ segmentos de rectas cada una. Como se observa en dicha Figura, los valores de Anisotropía Macroscópica se distribuyen de forma aproximadamente gaussiana centrados en $\mathcal{A} = 1.0000$ con relativamente poca dispersión, $(\sigma_{\mathcal{A}}/\langle \mathcal{A} \rangle) \times 100 \sim 3\%$, lo que muestra que la generación de sistemas isotrópicos por parte del algoritmo es eficiente. Ahora bien, estamos interesados en obtener la expresión analítica de la función de distribución de la Anisotropía Macroscópica, $f_{\mathcal{A}}$. Por su definición, la Anisotropía Macroscópica es una variable aleatoria función de $2\mathcal{N}$ variables aleatorias: \mathcal{N} longitudes de segmentos de rectas ℓ_i y \mathcal{N} ángulos θ_i , con $j = 1, \dots, \mathcal{N}$. Dado el valor de \mathcal{N} y la funcionalidad de la Anisotropía Macroscópica [dada por la Ecuación (5.13)], la expresión (4.11) no es integrable en forma explícita. De esta forma, para obtener $f_{\mathcal{A}}$ se recurre a métodos numéricos: se procede a realizar simulaciones Monte Carlo computando listas de valores de longitudes y de ángulos (dadas por sus funciones de densidad de probabilidad) y a partir de ellas de calcula la anisotropía macroscópica [158]. Luego se puede construir un histograma (distribución de valores) de la anisotropía macroscópica, que es precisamente lo mostrado en la Figura 6.2.



Figura 6.2: Distribución puntual (histograma) de valores de anisotropía macroscópica para un sistema cuadrado con L = 4500 y $\ell = 1000$, para un total de 10500 realizaciones con $\mathcal{N} = 10^3$ segmentos de rectas cada una. La línea continua corresponde a la distribución gaussiana (aproximada) asociada.

En la Figura 6.3 se muestra la distribución puntual de los resultados de la simulación de un sistema isotrópico cuadrado con L = 1, $\ell = 1$ y $\Phi = 12$ realizando 673 cómputos de $n = 10^3$ realizaciones cada una. La línea continua corresponde a la distribución gaussiana (aproximada) asociada. Si bien el experimento corresponde a un experimento aleatorio binomial, el elevado grado de ajuste verifica el resultado predicho por el Teorema Central del Límite (aproximación binomial por normal, Sección 5.1).



Figura 6.3: Distribución puntual (histograma) de los resultados de la simulación de un sistema isotrópico cuadrado con L = 1, $\ell = 1$ y $\Phi = 12$ realizando 673 cómputos de $n = 10^3$ realizaciones cada uno. La línea continua mostrada en dicha figura corresponde a la distribución gaussiana asociada.

La Figura 6.4 muestra cómo se modifica el valor de $\hat{\wp}_{L,r,\ell}$ para r = 1 (sistema cuadrado), L = 370, $\ell = 100$ y $\Phi = 5.884 \times 10^{-4}$ a medida que se aumenta el número de realizaciones del experimento Monte Carlo, n. Se realiza una primera realización y se evalúa si hay o no percolación (es decir, presencia o ausencia de uno o mas grupos completamente extendidos). Con esa única realización se tiene $\hat{\wp}_{L,r,\ell} = 1$ si se observó percolación y $\hat{\wp}_{L,r,\ell} = 0$ en el caso contrario. A continuación se realiza una segunda realización, y se tiene $\hat{\wp}_{L,r,\ell} \in \{0, 1/2, 1\}$ según el caso. Continuando con este razonamiento, al incrementar el número de realizaciones, $\hat{\wp}_{L,r,\ell}$ converge a $\varphi_{L,r,\ell}$ (Φ). Para $n = 10^3$ se tiene $\hat{\varepsilon} (\hat{\wp}_{L,r,\ell}) \leq 1.58 \%$, un nivel de precisión aceptable.



Figura 6.4: Valor de $\hat{\wp}_{L=370,r=1,\ell=100}$ con $\Phi = 5.884 \times 10^{-4}$ a medida que se incrementa el número de realizaciones del experimento Monte Carlo, n.

Las Figuras 6.5-a, $b \ge c$ muestran algunos valores de probabilidad de percolación para sistemas cuadrados (r = 1) de segmentos de rectas percolantes con distribución angular isotrópica para diferentes valores de tamaño de sistema, con longitudes de segmentos de rectas uniforme $\ell = 1, 10$ y 100, respectivamente. Los ajustes no lineales asociados a la Ecuación (5.11), resultado de considerar Gaussiana la funcionalidad de la densidad de probabilidad, es decir $\Gamma_{L,r=1,\ell} \sim N(\langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell}, \Delta_{L,r=1,\ell})$, se muestran como líneas continuas en dichas Figuras. Los mismos se realizaron considerando la estimación del error de cada valor de $\hat{\wp}_{L,r=1,\ell},$ calculado a partir de la Ecuación (5.9), e implementando el algoritmo de Levenberg-Marquardt.¹¹ En todos los casos, se obtuvo un excelente grado de ajuste, con $\mathcal{R}^2 > 0.99985$. Como se esperaba, por lo visto en la Sección 4.2.2, en dichas Figuras se observa claramente que la transición de percolación se vuelve menos abrupta al disminuir el tamaño del sistema L. Considerando la distribución aproximadamente Gaussiana de $\Gamma_{L,r=1,\ell}$, la densidad crítica media puede estimarse rápidamente como el valor de Φ para el cual $\wp_{\scriptscriptstyle L,r=1,\ell}=1/2.$ Siguiendo lo planteado en la Sección 4.2.2, dicho parámetro se desplaza hacia valores mayores con la disminución del tamaño del sistema. Mas aún, la curva con L = 13en la Figura 6.5-a muestra una transición abrupta para una densidad crítica media $\langle \Phi \rangle_{L=13,r=1,\ell=1} = 5.754$, en buena concordancia con el valor aceptado para $\Phi_{\infty,r=1,\ell=1} = 5.6372858(6)$ [65].

Representando la probabilidad de percolación para diferentes valores de

¹¹El algoritmo de Levenberg-Marquardt para ajustes no lineales combina el método de Gauss-Newton con una extensión del método de Laplace para la aproximación de una integral [106, 159-161].



Figura 6.5: Probabilidad de percolación para sistemas cuadrados (r = 1) de segmentos de rectas percolantes con distribución angular isotrópica para diferentes valores de tamaño de sistema, con longitudes de segmentos de rectas uniforme $\ell = 1$ (a), 10 (b) y 100 (c). Los ajustes no lineales asociados a la Ecuación (5.11), resultado de considerar gaussianidad en la densidad de probabilidad. (d) Probabilidad de percolación para diferentes valores de ℓ en función de $\Phi\ell^2$. La coincidencia de las curvas con el mismo valor de relación L/ℓ múss que L y ℓ en forma independiente.

 ℓ en función de $\Phi \ell^2$ (en vez de hacerlo simplemente como una función de Φ) se observa la coincidencia de las curvas con igual relación L/ℓ . Esto muestra que, como se adelantó en los capítulos anteriores y se describe en el Apéndice A, la cantidad más relevante es la relación L/ℓ más que L y ℓ en forma independiente. En términos simples, ésto indica que en la definición de la densidad de segmentos de rectas la cantidad relevante es el tamaño del sistema medido en unidades del tamaño característico de los objetos percolantes (en nuestro caso ℓ). Dicho de otra forma, para un observador ubicado a una distancia adecuada, un sistema de tamaño L con \mathcal{N} segmentos de rectas de longitud ℓ es indistinguible de un sistema de tamaño L' con \mathcal{N} segmentos de rectas de tamaño $\ell' = (L'\ell)/L$. En la Figura 6.5-d, se grafican la probabilidad de percolación para tres valores diferentes de $\ell = 1, 10, 100$ para los valores de tamaño de sistema L tales que $L/\ell = 2, 4, 8$. La excelente coincidencia de las curvas con igual cociente L/ℓ ratifica la validez del análisis por grupo de renormalización asociado a la Ecuación (5.12).

Siguiendo el esquema algorítmico planteado en la Figura 5.3, a partir de las curvas de probabilidad de percolación, realizando los ajustes correspondientes a la expresión (5.11) se obtienen los valores de $\langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell}$ y $\Delta_{L,r=1,\ell}$. Las simulaciones realizadas reproducen las leyes de escalado esperadas para la densidad crítica de objetos percolantes y el desvío estándar. Como se observa en la Figura 6.6, de las curvas de escalado se obtiene $\vartheta = 0.83 \pm 0.04$ y $\nu = 1.33 \pm 0.03$ acorde a los valores previamente reportados [110, 125, 139, 140].



Figura 6.6: Densidad percolativa crítica $\langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell=1}$ y el desvío estándar $\Delta_{L,r=1,\ell=1}$ versus el tamaño del sistema L para un sistema isotrópico de segmentos de rectas percolantes. ℓ y L están medidos en las mismas unidades arbitrarias.

A continuación se abordó la validación del algoritmo por un método complementario, descrito en la Sección 5.2.4, basado en la verificación de la dependencia de la densidad crítica con el tamaño de los segmentos de recta. Por la igualdad (4.25) la pendiente del gráfico $\langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell} L^{1/\nu+\vartheta}$ versus $L^{1/\nu+\vartheta}$ corresponde a $\langle \Phi \rangle_{\infty,r=1,\ell}$. Primero, se realizaron dichos gráficos para diferentes valores de ℓ , utilizando el valor $\vartheta = 0.83(4)$. La Figura 6.7 muestra dichos ajustes para $\ell = 1, 10, 100$ y 10^3 .



Figura 6.7: Gráficos $\langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell} L^{1/\nu+\vartheta}$ versus $L^{1/\nu+\vartheta}$ para diferentes valores de ℓ en sistemas cuadrados de segmentos de rectas percolantes con distribución angular isotrópica. La pendiente de los mismos corresponde a $\langle \Phi \rangle_{\infty,r=1,\ell}$

En todos los casos se obtuvo un excelente grado de ajuste, con $\mathcal{R}^2 \geq 0.99997$. Luego, como se observa en la Figura 6.8, se graficaron los valores de $\langle \Phi \rangle_{\infty,r=1,\ell}$ obtenidos en función del tamaño de segmentos de rectas ℓ en escala logarítmica, obteniéndose:

$$\gamma = \ell^{\eta} \Phi_{\infty, r=1, \ell} \tag{6.1}$$

con $\eta = 1.99993(2)$ y $\gamma = 5.6373(1)$ con un excelente grado de ajuste $(\mathcal{R}^2 = 0.99996)$, consistentes con las predicciones teóricas descritos [Ecuación (5.12)].

De esta forma el algoritmo desarrollado queda validado mediante dos procedimientos complementarios, pudiendo ser utilizado para otros análisis.

6.2. Evidencia numérica de predicciones teóricas

A diferencia de lo realizado por otros autores [125, 134, 135] y con el fin de utilizar las simulaciones con menor cantidad de elementos percolantes para obtener resultados extrapolables a sistemas infinitos, se desestimaron las intersecciones entre elementos percolantes que suceden por fuera del sistema.



Figura 6.8: Dependencia de la densidad crítica con el tamaño de los segmentos de recta.

La Figura 6.9 muestra las curvas de función de probabilidad de percolación para $\ell = 1$ y valores pequeños de L obtenidas tomando en cuenta las intersecciones entre elementos percolantes que suceden por fuera del sistema y desestimando las mismas.

Como se esperaba, para unos valores de ℓ , L y Φ dados, se obtienen valores mayores de $\hat{\wp}_{L,r,\ell}$ si se toman en cuenta las intersecciones entre elementos percolantes que suceden por fuera del sistema. Asimismo, al incrementar el tamaño del sistema, L, disminuye la diferencia entre ambos tipos de curvas puesto que disminuye el cociente perímetro/área del sistema ($\sim L^{-1}$) y, por lo tanto, son menos relevantes las intersecciones exo-perimetrales (por fuera del perímetro del sistema). En particular, para $\ell = 1$ y $L \geq 3.75$ se tiene una diferencia porcentual máxima entre los valores de $\hat{\wp}_{L,r,\ell}$ inferior al 1.4 %.

Por otro lado se estudió como varía el tamaño medio de *cluster*, S, definido por Ecuación (4.16), a medida que se incrementa la cantidad de elementos percolantes en un sistema con ℓ y L definidos. La Figura 6.10 muestra las curvas de $S_{L,r=1,\ell=10}$ (Φ) para diferentes valores de L. Puede observarse que el valor máximo de S disminuye al incrementarse el tamaño del sistema, L. Además, la densidad de segmentos de rectas a la cual se alcanza dicho valor máximo, Φ_{max} , aumenta al aumentar el tamaño del sistema, en consistencia con las predicciones de Teoría de Percolación [135, 162].



Figura 6.9: Curvas de probabilidad de percolación para $\ell = 1$ y valores pequeños de L (0.6, 0.8, 1.25 y 3.75). Las curvas azul, fucsia, negra y violeta corresponden a las simulaciones realizadas desestimando las intersecciones entre elementos percolantes que suceden por fuera del sistema (exo-perimetrales). El resto de las curvas toma en cuenta dichas intersecciones. En todos los casos se obtienen valores mayores de $\hat{\wp}_{L,r,\ell}$ si se toman en cuenta dichas intersecciones.



Figura 6.10: Tamaño medio de *cluster* en función de la densidad de segmentos de rectas para sistemas cuadrados con distribución angular isotrópica.

Es importante aclarar que, si bien este comportamiento puede utilizarse para obtener exponentes de escalado mediante técnicas de escaldo de sistemas finitos (FSC), requiere realizar un mayor número de repeticiones (n) para obtener resultados reproducibles y fiables [65, 125, 135, 136].

El hecho que se tenga un grupo totalmente extendido en el sistema no implica que todos los elementos percolantes pertenezcan al mismo, salvo en condiciones de densidad de segmentos de rectas mucho mayores que la densidad critica en las que es altamente probable que todos los elementos percolativos del sistema formen parte del mismo *cluster*. En términos de probabilidad, tomando en cuenta la definición de P_{SC} dada por la Ecuación (4.14), se tiene

$$P_{SC}\left(\Phi\right) \le \wp\left(\Phi\right), \forall \Phi \tag{6.2}$$

у

$$P_{SC}(\Phi) \approx \wp(\Phi) \approx 1$$
, para $\Phi \gg \langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell}$. (6.3)

En efecto, la Figura 6.11 muestra el comportamiento de $P_{SC}(\Phi)$ y $\wp(\Phi)$ para un sistema cuadrado con $\ell = 1$ y L = 5, donde se verifica la desigualdad (6.2). Notar que al incrementar la densidad de objetos percolantes, mayor es la



Figura 6.11: Comportamiento de P_{SC} y \wp para un sistema cuadrado con segmentos de rectas percolantes con $\ell = 1, L = 5$ y distribución angular isotrópica. Notar que $P_{SC}(\Phi) \leq \wp(\Phi), \forall \Phi$.

fracción de ellos que pertenece al grupo completamente extendido, acorde a lo ilustrado en la Figura 6.1. Como se observa en dicha Figura, para cualquiera de las configuraciones donde existe un grupo percolante, éste incluye un porcentaje elevado de los segmentos de rectas que componen el sistema, en consistencia con el incremento abrupto de la función $P_{SC}(\Phi)$. En otras

palabras, la probabilidad de que un grupo percolante esté formado por muy pocos segmentos de rectas es baja. 12

Mas adelante en éste Capítulo estudiaremos sistemas percolativos anisotrópicos. La descripción de estos sistemas desde el punto de vista de Teoría de Percolación requiere la introducción de probabilidades de percolación adicionales que contemplen la direccionalidad del sistema. Introduciremos dichas definiciones aquí para utilizarlas en la obtención de evidencia numérica de algunas predicciones teóricas interesantes. Denotemos las probabilidades de tener diferentes tipos de grupos percolantes como sigue: horizontalmente \wp^{H} , verticalmente \wp^{V} , sólo horizontalmente \wp^{HX} , sólo verticalmente \wp^{VX} , en cualquiera de las dos direcciones \wp^{U} y en ambas direcciones (simultáneamente) \wp^{HV} . Esas probabilidades no son independientes una de las otras, ya que satisfacen las expresiones triviales $\wp^{U} = \wp^{H} + \wp^{V} - \wp^{HV}$ y $\wp^{U} = \wp^{HX} + \wp^{VX} + \wp^{HV}$ [65, 154].

Como se describió más arriba, en las simulaciones mostradas hasta ahora se utilizó como regla de percolación la existencia de un camino de percolación que conecte las aristas verticales opuestas del sistema (percolación horizontal). Dada la simetría del sistema (sistema cuadrado, r = 1) con segmentos de rectas isotrópicamente distribuidos se espera obtener la misma curva de probabilidad de percolación si, en cambio, se considera la existencia de un camino de percolación que conecte las aristas horizontales opuestas del sistema (percolación vertical). De las expresiones anteriores resulta evidente que

$$\wp_{L,r=1,\ell}^{U}\left(\Phi\right) \ge \wp_{L,r=1,\ell}^{H}\left(\Phi\right) = \wp_{L,r=1,\ell}^{V}\left(\Phi\right),\tag{6.4}$$

$$\wp_{L,r=1,\ell}^{HV}\left(\Phi\right) \le \wp_{L,r=1,\ell}^{H}\left(\Phi\right) = \wp_{L,r=1,\ell}^{V}\left(\Phi\right),\tag{6.5}$$

$$\wp_{L,r=1,\ell}^{U}(\Phi) = 2\wp_{L,r=1,\ell}^{H}(\Phi) - \wp_{L,r=1,\ell}^{HV}(\Phi), \qquad (6.6)$$

у

$$\wp_{L,r=1,\ell}^{U}\left(\Phi\right) = 2\wp_{L,r=1,\ell}^{HX}\left(\Phi\right) + \wp_{L,r=1,\ell}^{HV}\left(\Phi\right),\tag{6.7}$$

para cualquier conjunto de valores $\{\Phi, \ell, L\}$.

¹²Con excepción de los sistemas donde el tamaño característico de los objetos percolantes es del orden del tamaño del sistema. En estos casos, se logra percolación con muy poco elementos percolantes y el grupo completamente extendido que se forma al lograr percolación está formado por muy pocos elementos.

La Figura 6.12 muestra las curvas de \wp^H , \wp^V , \wp^{HV} y \wp^U para un sistema cuadrado con $\ell = 1000$ y L = 1750. Dichos valores satisfacen las relaciones (6.4)–(6.7).



Figura 6.12: Valores de \wp^H , \wp^V , \wp^{HV} y \wp^U para un sistema de segmentos de rectas percolantes cuadrado isotrópico con con $\ell = 1000$ y L = 1750.

Como se describe en la Sección A.2, $\wp_{\infty,r,\ell}^{H}(\Phi_{\infty}) = 1/2$ para cualquier sistema percolativo cuadrado con distribución isotrópica de objetos percolante, un resultado intuitivamente esperable. En la Figura 6.13 se muestran las probabilidades \wp^{H} , \wp^{HV} , \wp^{HX} y \wp^{U} a la densidad crítica $\Phi_{\infty,r=1,\ell} = 5.6372858$ versus el tamaño del sistema L para sistemas cuadrados con longitud de segmento de recta uniforme $\ell = 1$ y distribución de segmentos de rectas isotrópica. El régimen asintótico $(L \to \infty)$ se alcanza para $L \approx 30$, y a continuación se detallan los resultados para L = 100. Verificamos que los valores asintóticos están en muy buena concordancia con los encontrados en literatura. En efecto, para ρ^H se obtuvo 0.51 ± 0.03 , siendo el valor exacto 0.5 [125–130]. Para \wp^{HV} tenemos 0.33 \pm 0.03 mientras que el valor exacto es 0.32212045 [127–130]. Para \wp^U tenemos 0.69 ± 0.03 siendo0.67787955el valor esperado por la ecuación $\wp^U = \wp^H + \wp^V - \wp^{HV}$. Finalmente, para \wp^{HX} se obtuvo 0.18 ± 0.02 siendo 0.17787955 el valor obtenido mediante la expresión $\wp^{HX} = (\wp^U - \wp^{HV})/2$. Esto constituye la primera validación numérica en percolación de segmentos de rectas de las predicciones teóricas para las probabilidades \wp^{HX} , \wp^{HV} y \wp^{U} en el límite de sistemas infinitos a la densidad crítica.



Figura 6.13: Dependencia con el tamaño del sistema de las diferentes probabilidades de percolación a la densidad crítica, $\Phi_{\infty,r=1,\ell=1}$. Se observa claramente el límite asintótico $(L \to \infty)$.

Los resultados mostrados en el presente Capítulo muestran que el algoritmo desarrollado es adecuado para estudiar las propiedades percolativas de sistemas bidimensionales de segmentos de rectas. A su vez, el algoritmo descrito permite evaluar el tamaño de los *clusters* percolativos reproduciendo resultados previamente reportados para éste tipo de sistemas. Se reporta por primera vez evidencia numérica de predicciones teóricas de probabilidades percolativas de sistemas cuadrados de segmentos de rectas bajo diferentes reglas de percolación. Cabe destacar que el análisis aquí mostrado puede extenderse sin dificultad alguna para realizar una descripción geométricapercolativa detallada de sistemas con elementos percolantes de geometría diferente, como así también sistemas de topología de orden mayor.

En el Capítulo siguiente se utilizará el algoritmo validado para evaluar el efecto de los parámetros estructurales característicos en la obtención Anisotropía Eléctrica Total en SECs mediante su modelado como sistemas bidimensionales rectangulares de segmentos de rectas percolantes.

Capítulo 7

Anisotropía Eléctrica Total: Simulaciones relacionadas con los materiales SECs preparados

We are all agreed that your theory is crazy. The question that divides us is whether it is crazy enough to have a chance of being correct.

Niels Bohr, 1958

RESUMEN: En éste Capítulo se muestran los resultados de simulaciones numéricas extensivas sobre sistemas bidimensionales rectangulares con distribución anisotrópica de segmentos de rectas, usados como modelos simples de las muestras de SEC examinadas experimentalmente. Se analiza el efecto del tamaño del sistema, su relación de aspecto y los parámetros estructurales clave que caracterizan la distribución de longitud y angular de las pseudo–cadenas de relleno, en la observación de TEA. Ésto se realiza computando varias probabilidades, especialmente la probabilidad de percolación sólo–horizontal, \wp^{HX} , y analizando la Anisotropía Macroscópica, que cuantifica el grado de orientación promedio poblacional de los objetos percolantes.

El contenido de este Capítulo fue parcialmente publicado en el artículo J. L. Mietta et al., The Journal of Physical Chemistry C, vol. 118, no.35, p. 20594-20604, 2014.

7.1. Simulaciones en sistemas anisotrópicos: algunas consideraciones

Este Capítulo, relacionado con el estudio de la TEA en sistemas SEC en un contexto estrictamente percolativo, se abocará al principal objetivo planteado al respecto: el estudio de la TEA en sistemas de segmentos de rectas como modelo físico sencillo que permita estimar la probabilidad de obtener sistemas SEC con TEA. Para ello, del infinito espacio de configuraciones posibles sólo se contemplarán sistemas que se encuentren en cercanía (estructuralmente hablando) del sistema SEC preparado y caracterizado experimentalmente. El significado de esta afirmación se hará mas claro en las secciones siguientes. En forma arbitraria y sin pérdida de generalidad, se eligió para las simulaciones al eje cartesiano \hat{x} como dirección de aplicación de \mathbf{H}_{curing} . Es decir, que dicho eje corresponde a la dirección de orientación preferencial del relleno y, por lo tanto, de los segmentos de rectas. Bajo dicha elección las dimensiones del sistema rectangular utilizadas para todas las simulaciones ejecutadas fueron $L_x = 3 \text{ mm y } L_y = 4 \text{ mm}$. La elección de las dimensiones radique en que las muestras utilizadas para la evaluación de la TEA en las muestras de SEC fueron muestras prismáticas de dimensiones $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 4\text{mm}$, donde la primera de las dimensiones corresponde a la de aplicación de \mathbf{H}_{curing} .

Bajo la simplificación físico-estructural desarrollada en la Sección 4.4, se considerará que un sistema SEC exhibirá TEA si presenta un *cluster* percolativo extendido *solamente* en dirección horizontal (*i.e.* conectando las aristas verticales opuestas del sistema rectangular). Matemáticamente, bajo el modelo descrito, se tiene

$$p_{L,r,\{\psi_k\}}^{TEA}(\Phi) = \wp_{L,r,\{\psi_k\}}^{HX}(\Phi)$$
(7.1)

donde $p_{L,r,\{\psi_k\}}^{TEA}(\Phi)$ es la probabilidad de obtener TEA bajo las condiciones estructurales $L, r, \{\psi_k\}, \Phi$. En vista de esta relación resulta evidente que, bajo el modelo propuesto, la mayor parte de los sistemas SEC preparados que presenten los parámetros estructurales $L, r, \{\psi_k\}$ y densidad de objetos percolante Φ exhibirán TEA si $\wp_{L,r,\{\psi_k\}}^{HX}(\Phi) \approx 1$. Experimentalmente, un conjunto de parámetros asociados a dicha condición constituye lo que hemos denominado una "zona segura" de percolación anisotrópica horizontal y, por lo tanto, de TEA.

El principal objetivo del presente Capítulo es establecer una metodología que permita establecer las condiciones estructurales asociadas a dicha "zona segura" de TEA, de esencial importancia para el desarrollo de dispositivos que así lo demanden (sensores de mapeo de presión, conectores Zebra bidimensionales, etc.).

7.2. Efecto de la asimetría del sistema

En primer lugar es necesario evaluar si puede alcanzarse la condición de TEA en sistemas con distribución angular isotrópica de los objetos percolantes (esto es, sin un eje preferencial de orientación) por modificación unicamente de la relación de aspecto del sistema, $r = \frac{L_x}{L_y} = \frac{L_H}{L_V}$. Para ello, se ejecutaron realizaciones Monte Carlo para sistemas con igual área que las muestras caracterizadas experimentalmente, $S = L_H L_V = 12 \text{ mm}^2$, y diferente relación de aspecto, r. Estas realizaciones fueron realizadas bajo distribución angular uniforme (distribución isotrópica de segmentos de recta) y una distribución log-normal para las longitudes de dichos objetos percolantes utilizando los parámetros estructurales obtenidos experimentalmente para nuestro sistema SEC ($\langle \ell \rangle = 1.35 \text{ mm mm y } \sigma_{\ell} = 0.26 \text{ mm}$). Mediante esta metodología, explorando la conectividad de los sistemas generados computacionalmente se construyeron las diferentes curvas de probabilidad de percolación.

La Figura 7.1 muestra las curvas de percolación vertical $\wp^V(\Phi)(a)$, horizontal $\wp^H(\Phi)(b)$, horizontal y vertical $\wp^{HV}(\Phi)(c)$, horizontal o vertical $\wp^U(\Phi)(d)$ y sólo-horizontal $\wp^{HX}(\Phi)(e)$ para dichas condiciones estructurales. Las curvas de percolacion sólo-vertical (\wp^{VX} , no mostradas) pueden ser fácilmente calculadas dada la dependencia mutua entre las diferentes reglas de percolación:

$$\wp^U = \wp^H + \wp^V - \wp^{HV} \tag{7.2a}$$

$$\wp^U = \wp^{HX} + \wp^{VX} + \wp^{HV} \tag{7.2b}$$

En las curvas de percolación sólo-horizontal se determinó el máximo alcanzado, \wp_{max}^{HX} . Los resultados obtenidos se ilustran en la Figura 7.1–*f*. Dicha Figura muestra que $\wp^{HX} \approx 1$ (es decir $p^{TEA} \approx 1$) solo para relaciones de aspecto $r^* < 0.152$, que corresponden aproximadamente a $L_H^* = \sqrt{r^*S} < 1.35$ mm. Dicho umbral de tamaño horizontal, L_H^* , corresponde a la longitud media de los elementos percolantes, $\langle \ell \rangle$. Entonces, bajo una distribución isotrópica de los segmentos de recta, la TEA puede alcanzarse si el tamaño del sistema en la dirección de interés (en nuestro caso horizontal) es menor que el tamaño característico de los objetos percolantes. Estas condiciones no se encuentran comúnmente en sistemas reales. Luego, para las aplicaciones tecnológicas habituales en las que se desea utilizar sistemas con tamaño mayor al de los objetos conductores de la corriente eléctrica, es necesario imponer una dirección de orientación preferencial de los objetos percolantes (*i.e.* dispersión angular pequeña, σ_{θ}).



Figura 7.1: Probabilidad de percolación vertical $\wp^V(\Phi)$ (a), horizontal $\wp^H(\Phi)$ (b), horizontal y vertical $\wp^{HV}(\Phi)$ (c), horizontal o vertical $\wp^U(\Phi)$ (d) y solamente horizontal $\wp^{HX}(\Phi)$ (e) para un sistema rectangular con área $S = L_H L_V = 12 \text{ mm}^2$ bajo una distribución angular uniforme (isotrópica) y distribución de longitud log-normal de segmentos de rectas con $\langle \ell \rangle = 1.35$ mm y $\sigma_\ell = 0.26$ mm. En (a)-(e) los colores hacen referencia a las diferentes relaciones de aspecto mostradas en (f).

7.3. Efecto de los parámetros estructurales

7.3.1. Effecto de σ_{θ}

Con carácter descriptivo, en la Figura 7.2 se representan distribuciones angulares para los elementos percolativos descritas como distribuciones Gaussianas centradas en el origen, para diferentes valores de σ_{θ} .



Figura 7.2: Distribuciones angulares para los elementos percolativos descritas como distribuciones Gaussianas centradas en el origen, para diferentes valores de σ_{θ} .

La Figura 7.3 muestra ejemplos de de sistemas rectangulares con segmentos de rectas percolantes de aristas $L_x = 3 \text{ mm y } L_y = 4 \text{ mm para diferentes}$ valores de densidad de objetos, Φ (expresados en segmentos de rectas/mm²) bajo una distribución angular Gaussiana (anisotrópica) con $\sigma_{\theta} = 2.5$, 7.5 y 15° y una distribución de longitudes log-normal con $\langle \ell \rangle = 1.35 \text{ mm y}$ $\sigma_{\ell} = 0.26 \text{ mm}$. En verde se representan los objetos percolantes que forman parte de los *clusters* que exhiben percolación horizontal. Como se espera, para un dado valor de σ_{θ} , al incrementarse la densidad de objetos percolantes mayor es la cantidad de segmentos de rectas que participan en el *cluster* extendido. También se observa que, para un dado valor de densidad de objetos, Φ , se incrementa la fracción de dichos objetos que forma parte del *cluster* percolante al aumentar σ_{θ} .



Figura 7.3: Ejemplos de sistemas rectangulares con segmentos de rectas percolantes de aristas $L_x = 3 \text{ mm} \text{ y } L_y = 4 \text{ mm}$ para diferentes valores de densidad de objetos, Φ (expresados en segmentos de recta/mm²) bajo una distribución angular Gaussiana (anisotrópica) con $\sigma_{\theta} = 2.5$, 7.5 y 15° y una distribución de longitudes log-normal con $\langle \ell \rangle = 1.35 \text{ mm} \text{ y } \sigma_{\ell} = 0.26 \text{ mm}$. En verde se representan los objetos percolantes que forman parte de los *clusters* que exhiben percolación horizontal.
La Figura 7.4–*a* muestra histogramas de la Anisotropía Macroscópica, \mathcal{A} , definida en la Ecuación 5.13, obtenidos para tres valores diferentes de σ_{θ} (15°, 10° y 7.5°), cada uno obtenido por ejecución de 10500 repeticiones, con $\mathcal{N} = 1000$ todas ellas.



Figura 7.4: (a) Histogramas de la anisotropía macroscópica, \mathcal{A} , obtenidos para tres valores diferentes de σ_{θ} (15°, 10° y 7.5°), cada uno obtenido por ejecución de 10500 repeticiones, con $\mathcal{N} = 1000$ todas ellas para un sistema rectangular con relación de aspecto $r = L_x/L_y = 3/4$ y distribución anisotrópica de segmentos de recta, con parámetros de distribución log-normal $\langle \ell \rangle = 1.35 \text{ mm y } \sigma_{\ell} = 0.26 \text{ mm}$. (b) Anisotropía macroscópica y su desvío estándar en función de σ_{θ} . Para valores pequeños de σ_{θ} se obtiene un comportamiento exponencial de grado -1 para ambas cantidades.

Para todos los valores de σ_{θ} , la distribución es aproximadamente Gaussiana, con un excelente grado de ajuste, $\mathcal{R}^2 \geq 0.99926$ [líneas continuas en 7.4-*a*]. Para esas distribuciones, el valor medio y el desvío estándar de la anisotropía macroscópica ($\langle \mathcal{A} \rangle$ y $\sigma_{\mathcal{A}}$, respectivamente) siguen un comportamiento monótono decreciente con σ_{θ} , como se ilustra en la Figura 7.4-*b*. Es notorio que para valores pequeños de σ_{θ} ($\sigma_{\theta} < 55^{\circ}$) existe una relación lineal entre $\ln \langle \mathcal{A} \rangle$ y $\ln \sigma_{\theta}$, como también entre $\ln \sigma_{\mathcal{A}}$ y $\ln \sigma_{\theta}$ [líneas continuas en 7.4-b, con $\mathcal{R}^2 = 0.9998$, pendiente = -1.02(7) y ordenada al origen = 4.32(1) para $\ln \langle \mathcal{A} \rangle$, y $\mathcal{R}^2 = 0.99897$, pendiente = -0.97(6), y ordenada al origen = 0.48(3) para $\ln \sigma_{\mathcal{A}}$]. Como se detalló en capítulos anteriores, esta caracterización de \mathcal{A} corresponde a una descripción simplificada de dicha magnitud, dada la imposibilidad de brindar una expresión analítica explícita para su dependencia funcional con los parámetros estructurales del sistema percolativo.

La Figura 7.5 muestra el efecto de σ_{θ} en las curvas de probabilidad de percolación \wp^{H} , \wp^{V} y \wp^{HX} en función de la densidad de segmentos de rectas para un sistema rectangular de relación de aspecto $r = L_x/L_y = 3/4$ y distribución anisotrópica de objetos, con distribución de longitudes log-normal parametrizada por $\langle \ell \rangle = 1.35 \text{ mm}$ y $\sigma_{\ell} = 0.26 \text{ mm}$.



Figura 7.5: Efecto de σ_{θ} en las curvas de probabilidad de percolación \wp^{H} (verde), \wp^{V} (rojo) y \wp^{HX} (azul) en función de la densidad de segmentos de rectas para un sistema rectangular de relación de aspecto $r = L_x/L_y = 3/4$ y distribución anisotrópica de objetos, con distribución de longitudes lognormal parametrizada por $\langle \ell \rangle = 1.35 \,\mathrm{mm}$ y $\sigma_{\ell} = 0.26 \,\mathrm{mm}$.

Como se describió en la Sección 4.4, todas las muestras de PDMS– Fe₃O₄[Ag] 4.2% v/v presentaron $\Phi \approx 12$ pseudo–cadenas/mm² y TEA (conductividad eléctrica apreciable solamente en la dirección de aplicación del campo magnético aplicado durante el curado del material). El panel inferior izquierdo de la Figura 7.5 muestra que para ese valor de Φ y los parámetros $\sigma_{\theta} = 4.65^{\circ}$, $\langle \ell \rangle = 1.36 \text{ mm} \text{ y } \sigma_{\ell} = 0.26 \text{ mm}$ (parámetros experimentales observados para PDMS–Fe₃O₄[Ag] 4.2 % v/v), se tiene una muy alta probabilidad de percolación sólo–horizontal, lo cual corresponde, bajo nuestro nivel de aproximación, a una muy elevada probabilidad de observar TEA en este sistema material. Se tiene así una muy buena correlación entre las simulaciones ejecutadas y el compartimento observado experimentalmente.

La Figura 7.6, muestra $\wp^{HX}(\Phi)$ como un diagrama de contorno en función de Φ y σ_{θ} . Se observa que hay valores de Φ para los cuales $\wp^{HX}(\Phi) = 1$ solo si $\sigma_{\theta} < 15^{\circ}$. Por otro lado, puede verse claramente que el intervalo de valores de Φ para los cuales $\wp^{HX}(\Phi) = 1$ se incrementa fuertemente al disminuir σ_{θ} y, a su vez, cuanto menor es el valor de σ_{θ} , mayor es el valor de Φ requerido para alcanzar la "zona segura" de TEA.



Figura 7.6: Efecto de σ_{θ} en la probabilidad de percolación \wp^{HX} en función de la densidad de segmentos de rectas para un sistema rectangular de relación de aspecto $r = L_x/L_y = 3/4$ y distribución anisotrópica de objetos, con distribución de longitudes log-normal parametrizada por $\langle \ell \rangle = 1.35$ mm y $\sigma_{\ell} = 0.26$ mm.

7.3.2. Effecto de σ_{ℓ}

En la Figura 7.7 se ejemplifican distribuciones de longitud para los elementos percolativos descritas como distribuciones log-normal con $\langle \ell \rangle = 1.35$ mm para diferentes valores de σ_{ℓ} . Notar como la posición del máximo de la distribución se desplaza a valores menores al aumentar el valor de σ_{ℓ} .



Figura 7.7: Distribuciones de longitud para los elementos percolativos descritas como distribuciones log-normal con $\langle \ell \rangle = 1.35$ mm para diferentes valores de σ_{ℓ} .

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en la Sección previa, para evaluar el efecto de σ_{ℓ} se ejecutaron simulaciones utilizando una distribución angular Gaussiana parametrizada por $\langle \theta \rangle = 0^{\circ}$ y $\sigma_{\theta} = 7.5^{\circ}$, y una distribución de longitud log-normal on parámetros $\langle \ell \rangle = 1.35$ mm. La Figura 7.8 brinda ejemplos de sistemas generados computacionalmente para tres valores diferentes del desvío estándar de la distribución log-normal de longitudes de los segmentos de recta, σ_{ℓ} , y varios valores de densidad de objetos, Φ , bajo los parámetros estructurales $\langle \ell \rangle = 1.35$ mm y $\sigma_{\theta} = 7.5^{\circ}$.



Figura 7.8: Ejemplos de sistemas rectangulares con segmentos de rectas percolantes de aristas $L_x = 3 \text{ mm} \text{ y } L_y = 4 \text{ mm} \text{ para diferentes valores de densidad de objetos, } \Phi$ (expresados en segmentos de recta/mm²) bajo una distribución angular Gaussiana (anisotrópica) con $\sigma_{\theta} = 7.5^{\circ}$ y una distribución de longitudes log-normal con $\langle \ell \rangle = 1.35 \text{ mm} \text{ y } \sigma_{\ell} = 0.02, 0.45 \text{ y } 6.00 \text{ mm}$. En verde se representan los objetos percolantes que forman parte de los *clusters* que exhiben percolación horizontal.



La Figura 7.9 muestra histogramas de la Anisotropía Macroscópica, \mathcal{A} , obtenidos para dos valores diferentes de σ_{ℓ} (0.30 mm y 5.00 mm), cada uno obtenido por ejecución de 10500 repeticiones con $\mathcal{N} = 1000$. Para todos los

Figura 7.9: (a,b) Histogramas de la Anisotropía Macroscópica \mathcal{A} obtenidos para dos valores diferentes de σ_{ℓ} , con $\mathcal{N} = 1000$ para un sistema rectangular de relación de aspecto $r = L_x/L_y = 3/4$ y parámetros estructurales $\langle \ell \rangle =$ 1.35 mm y $\sigma_{\theta} = 7.5^{\circ}$. (c,d) Anisotropía macroscópica media y su desvío estándar versus σ_{ℓ} .

valores de σ_{ℓ} , en particular para aquellos mostrados en dicha Figura, la distribución de puede ser ajustada en forma aproximada por una distribución log-normal, con un excelente grado de ajuste, $\mathcal{R}^2 \geq 0.99511$ [línea continua en las Figuras 7.9-*a*, *b*]. Para valores bajos de σ_{ℓ} la distribución es aproximadamente Gaussiana, propio del comportamiento funcional de la distribución de probabilidad log-normal. La Anisotropía Macroscópica media, $\langle \mathcal{A} \rangle$, y su desvío estándar, $\sigma_{\mathcal{A}}$, siguen un incremento monótono con σ_{ℓ} , como se ilustra en la Figura 7.9-*c*, *d*.

Nuevamente, la estrategia utilizada para estudiar la influencia de σ_{ℓ} sobre la TEA del material SEC es evaluar curvas de $\wp^{HX}(\Phi)$ para diferentes valores de σ_{ℓ} . La Figura 7.10 muestra la probabilidad $\wp^{HX}(\Phi)$ como un diagrama de contorno en función de Φ y σ_{ℓ} . Puede observarse que el intervalo de valores de Φ para los cuales $\wp^{HX}(\Phi) \approx 1$ varía muy poco con el parámetro estudiado. Solamente se observa un incremento de dicho intervalo al aumentar σ_{ℓ} de 0 mm a 1 mm. Por debajo de esos valores prácticamente no se observa variación con σ_{ℓ} y, por lo tanto, la posición y el tamaño de la "zona segura" de TEA se vuelve bastante insensible a σ_{ℓ} .



Figura 7.10: Efecto de σ_{ℓ} en la probabilidad de percolación \wp^{HX} en función de la densidad de segmentos de rectas para un sistema rectangular de relación de aspecto $r = L_x/L_y = 3/4$ y distribución anisotrópica gaussiana de objetos, con distribución de longitudes log-normal parametrizada por $\langle \ell \rangle = 1.35$ mm y $\sigma_{\theta} = 7.5^{\circ}$.

7.3.3. Effecto de $\langle \ell \rangle$

En este caso, se considera una distribución angular Gaussiana con parámetros $\langle \theta \rangle = 0^{\circ}$ y $\sigma_{\theta} = 7.5^{\circ}$, y una distribución log-normal para las distribuciones de longitud de los objetos percolantes bajo los parámetros $\sigma_{\ell} = 0.26 \text{ mm}$ y diferentes valores de $\langle \ell \rangle$. Con intención meramente descriptiva, en la Figura 7.11 se muestran distribuciones de longitud para los elementos percolativos descritas como distribuciones log-normal con $\sigma_{\ell} = 0.26$ mm para diferentes valores de $\langle \ell \rangle$. Notar el desplazamiento del máximo de la distribución hacia valores mayores al aumentar el valor de $\langle \ell \rangle$.

La Figura 7.12 muestra la probabilidad $\wp^{HX}(\Phi)$ como un diagrama de contorno versus $\Phi \neq \langle \ell \rangle$. Puede notarse que el ancho del intervalo de valores de Φ para los cuales $\wp^{HX}(\Phi) \approx 1$ cambia muy poco con el parámetro estudiado, mientras que el valor de Φ requerido para alcanzar la "zona segura" de TEA se incrementa fuertemente al disminuir $\langle \ell \rangle$.



Figura 7.11: Distribuciones de longitud para los elementos percolativos descritas como distribuciones log-normal con $\sigma_{\ell} = 0.26$ mm para diferentes valores de $\langle \ell \rangle$.



Figura 7.12: Efecto de $\langle \ell \rangle$ en la probabilidad de percolación \wp^{HX} en función de la densidad de segmentos de rectas para un sistema rectangular de relación de aspecto $r = L_x/L_y = 3/4$ y distribución anisotrópica gaussiana de objetos, con distribución de longitudes log-normal parametrizada por $\sigma_{\ell} = 0.26 \text{ mm y } \sigma_{\theta} = 7.5^{\circ}$.

En forma equivalente, para un valor de Φ fijo, cuanto mayor es el valor de $\langle \ell \rangle$, mayor es \wp^{HX} y, a su vez, mayor es la proporción de objetos percolantes que forman parte de *clusters* que exhiben percolación horizontal (ver Figura 7.13).



Figura 7.13: Ejemplos de sistemas rectangulares con segmentos de rectas percolantes de aristas $L_x = 3 \text{ mm y} L_y = 4 \text{ mm para diferentes valores de densidad de objetos, <math>\Phi$ (expresados en segmentos de recta/mm²) bajo una distribución angular Gaussiana (anisotrópica) con $\sigma_{\theta} = 7.5^{\circ}$ y una distribución de longitudes log-normal con $\langle \ell \rangle = 1.00, 1.65$ y 3.00 mm y $\sigma_{\ell} = 0.26$ mm. En verde se representan los objetos percolantes que forman parte de los clusters que exhiben percolación horizontal.

La Figura 7.14 muestra un histograma típico para la Anisotropía Macroscópica obtenido para $\langle \ell \rangle = 1.22 \,\mathrm{mm}$ por generación de 10500 repeticiones, con $\mathcal{N} = 1000$. Para todos los valores de $\langle \ell \rangle$ la distribución es aproximadamente Gaussiana, con un excelente grado de ajuste, $\mathcal{R}^2 \geq 0.99977$ (línea continua en 7.14). Contrariamente a lo observado para los otros dos parámetros estructurales, σ_{θ} y σ_{ℓ} , en este caso los histogramas no cambian de forma estadísticamente significativa para los diferentes valores de $\langle \ell \rangle$. Así, para todos los valores de $\langle \ell \rangle$, la distribución de la anisotropía macroscópica es aproximadamente Gaussiana con $\langle \mathcal{A} \rangle \approx 9.55 \,\mathrm{y} \,\sigma_{\mathcal{A}} \approx 0.23$.





Figura 7.14: Histograma típicamente obtenido para la Anisotropía Macroscópica \mathcal{A} para sistemas rectangulares de relación de aspecto $r = L_x/L_y = 3/4$, $\mathcal{N} = 1000$, y parámetros estructurales $\sigma_{\theta} = 7.5^{\circ}$ y $\sigma_{\ell} = 0.26$ mm.

7.4. Efecto del tamaño del sistema

Empíricamente, todas las muestras de SEC con diferentes tamaños en los intervalos 1.5 mm $\leq L_H \leq 3$ mm, 4 mm $\leq L_V \leq 10$ mm presentaron TEA. Para evaluar el efecto del tamaño del sistema en la probabilidad de obtener TEA, se ejecutaron realizaciones Monte Carlo generando sistemas rectangulares con valores de L_H y L_V dentro de esos intervalos experimentales. Los parámetros estructurales fueron fijados en los valores experimentales, *i.e.* distribución angular Gaussiana (anisotrópica) con $\sigma_{\theta} = 4.65^{\circ}$, distribución de longitudes log-normal con $\langle \ell \rangle = 1.35$ mm y $\sigma_{\ell} = 0.26$ mm y una densidad de objetos percolantes $\Phi = 12 \text{ mm}^{-2}$ (número de segmentos de rectas por unidad de área en planos longitudinales a las pseudo-cadenas). A partir de las diferentes curvas de percolación sólo-horizontal, \wp^{HX} , para diferentes tamaños de sistema, dados por L_H y L_V , se construyó el diagrama de contorno mostrado en la Figura 7.15, bajo dichos parámetros estructurales.

Nuestro modelo sencillo muestra que la probabilidad de observar TEA en los sistemas SEC descritos es muy elevada para todos los tamaños y, como era intuitivamente esperable, es mayor para sistemas con menor relación de aspecto, r. Éstos resultados muestran un comportamiento con una implicación tecnológica significativa: contrariamente a lo que sucede en sistemas homogéneos cuya resistividad eléctrica no depende del tamaño de la muestra (con excepción de sistemas nanoscópicos), los sistemas micro estructurados como los tratados aquí pueden o no presentar TEA dependiendo del tamaño de la muestra.



Figura 7.15: Diagrama de contorno para la probabilidad de percolación sólohorizontal, \wp^{HX} , en función del tamaño del sistema, dado por L_H y L_V , bajo los parámetros estructurales experimentales: distribución angular Gaussiana (anisotrópica) con $\sigma_{\theta} = 4.65^{\circ}$, distribución de longitudes log-normal con $\langle \ell \rangle = 1.35$ mm y $\sigma_{\ell} = 0.26$ mm y una densidad de objetos percolantes $\Phi = 12 \text{ mm}^{-2}$.

Una primera conclusión del estudio realizado es que la adopción de sistemas de forma rectangular con una relación de aspecto moderada no es suficiente para alcanzar en forma efectiva TEA, por lo que resulta necesario introducir anisotropía interna mediante una distribución angular anisotrópica de los objetos percolantes, en concordancia con las observaciones experimentales. Se encontraron prescripciones para alcanzar condiciones estructurales "seguras" de TEA, con la expectativa de guiar a experimentalistas y tecnólogos en la elección de condiciones experimentales necesarias para la fabricación de dispositivos con el grado deseado de anisotropía eléctrica. Entre otras cosas, se muestra que existe una fuerte dependencia de la probabilidad de obtener TEA con la dispersión angular (σ_{θ}) y con la longitud media de los objetos percolantes, mientras que la dispersión en la longitud tiene poco efecto. Respecto a la evaluación del efecto del tamaño del sistema percolativo, el modelo descrito muestra que los sistemas compuestos con rellenos micro o nano-estructurados, como los tratados aquí, pueden o no presentar TEA dependiendo del tamaño de la muestra. Ésto es una consecuencia directa del gran impacto que tiene el tamaño de un sistema en la probabilidad de observar en éste un conjunto completamente extendido.

Finalmente, el criterio geométrico-percolativo encontrado para la TEA

explica semi-cuantitativamente las observaciones empíricas realizadas sobre una gran cantidad de muestras de SEC estudiadas experimentalmente. Ésto provee una nueva confirmación de que los modelos basados en percolacion bidimensional de segmentos de rectas son adecuados para la descripción de sistemas estructurados tipo SEC y sistemas geométricamente análogos (por ejemplo, con otros objetos unidimensionales, como nanotubos, nanovarillas o nanocables).

Capítulo 8

Respuesta piezoresistiva: experimentos, modelado y simulaciones

The electron is a theory we use; it is so useful in understanding the way nature works that we can almost call it real.

Richard Feynman, 1985

RESUMEN: Un aspecto muy interesante de los materiales compuestos elastoméricos estructurados (SEC) con distribución anisotrópica de rellenos conductores eléctricos es la posibilidad de exhibir piezoresistividad. Se presenta aquí un modelo constitutivo para la piezoresistividad anisotrópica reversible en este tipo de materiales, basado en el cálculo de la conductividad a través de estructuras columnares de materiales inorgánicos alineados en una dirección específica dentro de una matriz polimérica aislante. Varios efectos, como el tuneleo electrónico, la conductividad eléctrica dentro de las pseudo-cadenas y el contacto eléctrico entre las estructuras de relleno y los electrodos son incluidos en el modelo. Los resultados experimentales de medición de la resistencia eléctrica del sistema, R, en función de la tensión mecánica uniaxial aplicada en la dirección de los pseudo-cadenas, P, son ajustados muy bien por el modelo para el caso de micropartículas de $Fe_3O_4[Ag]$ en estado superparamagnético alineadas durante curado del PDMS. La sensibilidad cruzada de diferentes parámetros (por ejemplo, la barrera de potencial para el tuneleo de electrones) es evaluada. Finalmente se presentan simulaciones de la respuesta piezoresistiva esperada para otros sistema que, en particular, muestran la influencia de módulo de Young de la matriz polimérica.

El contenido de este capítulo fue parcialmente publicado en el artículo **J. L. Mietta** et al., Soft Matter, vol. 12, no. 2, p. 422-431, 2016.

8.1. Introducción

Como se indicó en el Capítulo 1, se denomina piezoresistencia al fenómeno físico asociado al cambio en la resistencia eléctrica de un material por aplicación de tensión mecánica sobre el mismo. En particular, si la resistencia eléctrica disminuye, el fenómeno se denomina piezoresistencia negativa.

En el ámbito de los materiales compuestos estructurados, escasean los reportes de piezoresistencia negativa. Por ejemplo, Coquelle y Bossis [36] reportan piezoresistencia negativa en sistemas de partículas de hierro dispersas en elastómeros siloxánicos más blandos que aquellos considerados en la presente Tesis. En dicho artículo no se modela (ni empírica, semi-empírica o teóricamente) los datos de la resistencia eléctrica del material, R, en función de la tensión mecánica uniaxial aplicada, P. Kicht y Bossis [34], en un trabajo pionero en la temática, presentan estudios de piezoresistencia en sistemas compuestos estructurados basados en micropartículas de níquel dispersas en PDMS con bajo grado de entrecruzamiento. Entre las diferencias entre dicho estudio y el presentado aquí pueden destacarse: el menor grado de entrecruzamiento de la matriz, mayor concentración de relleno (cercana a 20-30% v/v) y menores deformaciones (cercanas a 2.5%). En esos trabajos, el relleno está organizado como un "collar de perlas" sin estructura interna, donde cada perla (que representa una partícula de relleno) está ordenada en forma consecutiva, separada de sus vecinas mediante una fina capa de material polimérico aislante [34–36].

Como se describió anteriormente, en el presente estudio se consideran estructuras completamente diferentes a la de los trabajos mencionados: nanopartículas magnéticas forman agrupaciones y varias de estas agrupaciones están cubiertas por plata metálica (a modo de matriz granular) formando micropartículas híbridas que, de hecho, se agrupan por aplicación de \mathbf{H}_{curing} formando pseudo-cadenas. Estas, a su vez, se encuentran formando clusters columnares orientados en la dirección de \mathbf{H}_{curing} . El modelado teórico de la respuesta piezoresistiva asociada a estas estructuras es abordado aquí por primera vez. El modelo de éste sistema requiere, en principio, tomar en cuenta la longitud, diámetro y orientación relativa de las pseudo-cadenas. Asimismo, factores como la resistencia eléctrica de las micropartículas debe ser considerada en nuestro modelo, mientras que en los artículos publicados por otros grupos las partículas de relleno son consideradas como conductores eléctricos perfectos [34]. Adicionalmente, en los sistemas de "collar de perlas" hay parámetros específicos que deben ser previamente estimados al detalle [34-36], como ser el espesor de la capa polimérica entre partículas y el número de separaciones entre regiones de relleno. Asimismo, se supone generalmente que se produce la deformación plástica de la superficie de las partículas de relleno cuando las mismas entran en contacto directo por aplicación de tensión mecánica, razón por la cual la rugosidad de la superficie de las partículas de relleno debe ser determinada en ese marco de trabajo. Según indica la evidencia disponible, los sistemas de "collar de perlas" parecen formarse mas fácilmente en matrices con relativamente bajo grado de entrecruzamiento, exhibiendo grandes valores de piezoresistencia negativa a relativamente bajas deformaciones. Por otro lado, en los sistemas donde se forman pseudo-cadenas (como el nuestro) se observan deformaciones del material mayores a 5% y requieren un abordaje teórico diferente.

Así las cosas, el principal objetivo del presente Capítulo es presentar un modelo constitutivo para la respuesta piezoresistiva negativa observada para el material SEC bajo condición de TEA (es decir, una descripción matemáticamente cerrada de dicho fenómeno), como así también brindar predicciones para otros materiales similares.

Los símbolos utilizados serán definidos a lo largo del Capítulo y la mayoría se muestran en la Tabla8.1.

Tabla 8.1: Definición de los símbolos usados en el modelado de la piezoresis-tencia en los sistemas SEC

Símbolo	Definición
P	Tensión mecánica uniaxial aplicada en la dirección de orientación
	preferencial del relleno
R	Resistencia eléctrica total
R_{E-CH}	Resistencia eléctrica del contacto relleno–electrodo
R_L	Resistencia eléctrica de una estructura columnar de relleno
R_{CH}	Resistencia eléctrica de una región conductora
R_{tunnel}	Resistencia eléctrica de tuneleo electrónico entre regiones conduc-
	toras separadas por polímero
N	Cantidad media de columnas en la muestra de SEC
n	Cantidad media de regiones conductoras en una columna de relleno
$\langle D \rangle$	Diámetro medio de las pseudo-cadenas
$\langle D_{\mu P} \rangle$	Diámetro medio de las micropartículas de magnetita-plata
$\langle \ell \rangle$	Longitud media de las pseudo–cadenas
J_{tunnel}	Flujo de tuneleo electrónico entre dos regiones conductoras
V_{tunnel}	Diferencia de potencial entre dos regiones conductoras adyacentes
I_{tunnel}	Intensidad de corriente de tuneleo electrónico
φ	Altura de barrera de potencial rectangular en el tuneleo electrónico
m	Masa efectiva del electrón en el relleno
L_o	Espesor a tensión mecánica nula de la muestra de SEC usada en
	la medición de piezoresistencia , $L(P=0)$
y	Espesor de la muestra de matriz polimérica sin relleno. En particu-
	lar, corresponde al espesor de la muestra de PDMS 1:10 asociada
	al SEC de referencia
x	Separación media entre regiones conductoras
l	Longitud efectiva de las regiones conductoras
η	Cantidad de <i>a-spots</i> en la zona de contacto electrodo/pseudo-
	cadena
$\langle a \rangle$	Radio promedio de los <i>a-spots</i>
$ ho_{\mu}$	Resistividad eléctrica del material de relleno en la cercanía de la
	zona de contacto con el electrodo
$ ho_E$	Resistividad eléctrica del electrodo en la cercanía de la zona de
	contacto con el relleno
${\cal H}$	Dureza del material de relleno

8.2. Resistencia eléctrica de columnas conductoras formadas por pseudo-cadenas cuasi-alineadas

Las pseudo-cadenas están alineadas en la dirección de \mathbf{H}_{curing} , con una muy pequeña dispersión angular. Como se describió anteriormente, el material SEC de referencia presenta estructuras columnares de relleno, cada una formada por numerosas pseudo-cadenas, que atraviesan el material. Se supondrá que existen N de esas columnas, todas ellas con la misma resistencia eléctrica, R_L . El número de columnas, N, depende de factores experimentales

8.2. Resistencia eléctrica de columnas conductoras formadas por pseudo-cadenas cuasi-alineadas

específicos y de la dimensión de la muestra, y usualmente está en el intervalo $10^2 - 10^3$ [18, 24]. Aprovechando la gran anisotropía estructural del sistema se supondrá que las estructuras columnares de relleno consisten en pseudocadenas cuasi-alineadas una tras la otra en un arreglo del tipo cabeza-cola. En rigor, debe hacerse la distinción entre los LCC (Local Conductive Clusters, Grupos Conductores Locales) y los ECC (Effective Conductive Clusters, Grupos Conductores Efectivos) en la determinación de N [163]. Como se representa en la Figura 8.1, en el arreglo experimental utilizado para la caracterización de la respuesta piezorresistiva (Figura 2.6) los ECCs se extienden de un electrodo al opuesto, contribuyendo a la conductividad eléctrica del material. En cambio, los LCCs están localizados dentro del material SEC, tocando uno o ninguno de los electrodos, y no contribuyen a la conductividad eléctrica del material (comportándose como elementos conductores aislados). En el presente formalismo se supone que todas las estructuras columnares observadas en micrografías SEM de cortes transversales a las columnas corresponden a estructuras ECC, es decir $N_{ECC} = N = N_{SEM}$. También se supone que no hay creación/destrucción de ECCs durante la compresión del material por aplicación de tensión mecánica uniaxial. En la Figura 8.1 se hace evidente la aproximación estructural de regiones conductoras de relleno cuasi-alineadas.



Figura 8.1: Los ECCs se extienden de un electrodo al opuesto, contribuyendo a la conductividad eléctrica del material. En cambio, los LCCs están localizados dentro del material SEC, tocando uno o ninguno de los electrodos, y no contribuyen a la conductividad eléctrica del material (comportándose como elementos conductores aislados).

Cabe recalcar aquí que la descripción geométrica de las pseudo-cadenas en términos de segmentos de rectas utilizada en los Capítulos 4 a 7 no es incompatible con la descripción aquí introducida (regiones conductoras de relleno cuasi-alineadas), sino que corresponden a dos niveles de simplificación diferentes. En efecto, para el estudio de la Anisotropía Eléctrica Total (Capítulos 4 a 7) se utilizó un nivel de detalle micro-mesoscópico representando las pseudo-cadenas de relleno como segmentos de rectas percolantes y se consideró la existencia de conductividad eléctrica no nula entre dos extremos del sistema solo si existe un *spanning cluster* que conecte dichos extremos (formado por conectividad directa entre los segmentos de recta). El objetivo del presente Capítulo es otro: evaluar el efecto de la aplicación de tensión mecánica uniaxial en la dirección de orientación preferencial de las pseudocadenas sobre la conductividad eléctrica del sistema en dicha dirección. Para ello debe considerarse la estructura interna de las pseudo-cadenas y la separación entre ellas. En ese sentido se ha incrementado el nivel de detalle estructural contemplado. Sin embargo, por otro lado, se realiza una simplificación estructural a mayor escala: explotando la muy pequeña dispersión angular de las pseudo-cadenas de relleno respecto a la dirección de aplicación del campo magnético durante el curado de la matriz elastomérica, se considera que dichas estructuras conductoras se encuentran todas cuasi-alineadas formando estructuras columnares que conectan los electrodos opuestos.

Cada columna de relleno hace contacto con los electrodos. Ese contacto eléctrico está asociado a una resistencia eléctrica, que denotaremos como R_{E-CH} (considerada la misma para ambos electrodos e igual para todas las columnas de relleno). Las líneas de corriente en dirección perpendicular a las columnas de relleno son despreciadas debido a la elevada resistividad eléctrica de la matriz polimérica (cerca de 10¹⁴ Ω cm para el PDMS [164]), considerando así en forma explícita la condición de TEA. Entonces, resulta evidente que la resistencia eléctrica total, R, puede ser expresada en términos de circuitos equivalentes mediante la expresión

$$R = \frac{2R_{E-CH}}{N} + \frac{R_L}{N} \tag{8.1}$$

El término principal a ser modelado es $\frac{R_L}{N}$. Aún cuando la contribución del término $\frac{2R_{E-CH}}{N}$ puede ser tomada en cuenta explícitamente en el modelo como una función de la tensión mecánica uniaxial aplicada, P, se mostrará que es despreciable.

La resistencia de contacto entre dos superficies conductoras depende de muchos factores, como la topología de las superficies en contacto, la presencia de contaminantes (incluyendo las fases cristalinas de baja conductividad eléctrica, suciedad, óxidos, sales, etc.). Esta resistencia por contacto es causada por la constricción de lineas de corriente a través de *sitios* o *spots* de área pequeña que actúan como zonas de verdadero contacto eléctrico entre

104

las superficies involucradas (denominadas *a-spots*). Sean ρ_{μ} y ρ_{E} las resistividades eléctricas del material de relleno y del material que compone los electrodos en la cercanía de las zonas de contacto, respectivamente. Consideraremos que todos esos *a-spots* son circulares. Sean entonces η el número de *a-spots* y a_i , $i = 1, \ldots, \eta$ los radios de dichos *a-spots*. Consideraremos las siguientes hipótesis: (*i*) se desprecia el efecto de posibles contaminantes, (*ii*) los *a-spots* tienen espesor nulo, *i.e.* presentan longitud axial nula en dirección del flujo de corriente, (*iii*) los materiales en contacto se comportan como materiales macroscópicos, en el sentido que sus dimensiones en dirección transversal respecto al flujo de corriente son infinitas. Las micrografías tomadas sobre superficies metálicas que participan de contactos eléctricos muestran que en la región central de las superficies en contacto se forma una agrupación de *a-spots*, aún a tensiones mecánicas reducidas. Bajo estas suposiciones adicionales, puede aplicarse el modelo de Holm [165–170]:

$$R_{E-CH} = \frac{\rho_{\mu} + \rho_E}{2} \left(\frac{1}{2\eta \langle a \rangle} + \frac{1}{2\alpha} \right)$$
(8.2)

donde $\langle a \rangle = \frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^{\eta} a_i$ (valor promedio del radio de los *a-spots*) y α es el radio del grupo central de *a-spots* (denominado radio de Holm). Bajo las condiciones experimentales habituales, η es muy grande [168, 170], por lo que para determinar la resistencia por contacto eléctrico es suficiente con conocer α :

$$R_{E-CH} = \frac{\rho_{Ag} + \rho_{Au}}{4\alpha} \tag{8.3}$$

donde hemos tomado $\rho_E = \rho_{Au} = 2.44 \times 10^{-8} \Omega m$ y $\rho_{\mu} = \rho_{Ag} = 1.59 \times 10^{-8} \Omega m$ (valores a 20°C) [171].

Una relación entre α y la tensión normal aplicada sobre la muestra de SEC puede ser fácilmente obtenida considerando que el área real de contacto, A_c , es dada por $A_c = \pi \alpha^2 = \frac{F}{\mathcal{H}}$, donde F es la fuerza de contacto y \mathcal{H} es la *dureza* del material mas blando involucrado en el contacto eléctrico (en nuestro caso $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Ag} = 250$ MPa) [168, 171]. Estimando la fuerza local como $F = P \times$ área de una columna $= P \left[\pi \left(\frac{\langle D \rangle}{2} \right)^2 \right]$, siendo $\langle D \rangle$ el diámetro medio de una pseudo-cadena, se obtiene:

$$R_{E-CH}(P) = \frac{\rho_{Ag} + \rho_{Au}}{2\langle D \rangle} \sqrt{\frac{\mathcal{H}}{P}}$$
(8.4)

Esta Ecuación será utilizada para modelar la dependencia de R_{E-CH} con la tensión normal uniaxial, P.

Considerando que la tensión mecánica uniaxial aplicada para SECs con matrices de grado de entrecruzamiento relativamente elevado es comúnmente mayor a 1 kPa ($P \ge 1$ kPa) y $\langle D \rangle \sim 10 \,\mu$ m, entonces se predice $R_{E-CH} \le 1 \,\Omega$ (por ejemplo, $R_{E-CH} \approx 1 \,\Omega$ es estimado a P = 100 kPa). Como el número

de columnas alineadas formadas por pseudo-cadenas, N, es típicamente del orden de $10^2 - 10^3$, se tiene que la contribución de la resistencia de contacto eléctrico electrodo-relleno, $\frac{R_{E-CH}}{N}$, a la resistencia total, R, se estima en el intervalo $(10^{-2}-10^{-3})\Omega$, lo que corresponde a uno o dos órdenes de magnitud menor que la resistencia observada R. Pese a que la Ecuación (8.4) puede ser utilizada para estimar la contribución de R_{E-CH} como función de P, es claramente despreciable. Esto puede confirmarse por ajuste de los resultados experimentales, R(P), usando el modelo constitutivo desarrollado.

El siguiente objetivo es evaluar $\frac{R_L}{N}$ en la Ecuación (8.1). R_L tiene dos contribuciones, a saber: el transporte electrónico en regiones de movilidad electrónica relativamente alta dentro una pseudo-cadena y las barreras asociadas a las separaciones entre dichas regiones conductoras. Si R_{CH} representa la resistencia de una zona de elevada movilidad eléctrica, n es el número de dichas zonas, R_{tunnel} es la resistencia asociada al flujo eléctrico entre las regiones conductoras separadas y suponiendo que dichas zonas están perfectamente alineadas, en términos circuitales resulta:

$$R_L = nR_{CH} + (n-1)R_{tunnel}(P)$$
(8.5)

El número n representa la cantidad media de separaciones (en una columna de relleno) entre regiones donde la movilidad eléctrica es relativamente elevada. Así, en primera aproximación, es razonable considerar esas zonas como una pseudo-cadena, aunque la posibilidad de presentar separaciones dentro de cada pseudo-cadenas no es descartada y, de hecho, es contabilizada por el parámetro n.

Respecto a R_{CH} , el número de μ Ps que forma parte de una pseudocadena (y, por lo tanto, una columna) es muy elevado, razón por la cual escapa al alcance del presente estudio el desarrollo de un modelo constitutivo para R_{CH} en término de redes de resistencias eléctricas. Para fijar ideas, el número de μ Ps de magnetita-plata en una pseudo-cadena, χ , puede estimarse considerando una pseudo-cadena de forma cilíndrica de diámetro promedio $\langle D \rangle$ y longitud promedio $\langle \ell \rangle$ formada por empaquetamiento de χ micropartículas híbridas, de diámetro medio $\langle D_{\mu P} \rangle$ con una eficiencia de empaquetamiento f. Estas magnitudes están geométricamente relacionadas por $\pi \left(\frac{\langle D \rangle}{2}\right)^2 \langle \ell \rangle f = \chi_3^4 \pi \left(\frac{\langle D_{\mu P} \rangle}{2}\right)^3$. χ puede ser estimado en el SEC usado como referencia en este trabajo: $\langle D \rangle = 10.4 \, \mu m, \, \langle \ell \rangle = 1.3 \, \text{mm y} \, \langle D_{\mu P} \rangle = 1.3 \, \mu \text{m}.$ Para un empaquetamiento compacto de μ Ps se tiene f = 0.74. De todas formas, la estructura interna de las pseudo-cadenas no está empaquetada en forma compacta. Tomando f = 0.5 y f = 0.74 (un intervalo de variación razonable) se obtiene $\chi = 0.5 \times 10^5 \ (f = 0.5) \ \text{y} \ \chi = 8 \times 10^5 \ (f = 0.74).$ En cualquiera de los casos, resulta evidente que las pseudo-cadenas están formadas por un gran número de partículas, haciendo muy dificultosa una estimación detallada de R_{CH} . Por todas las razones arriba mencionada, los

8.2. Resistencia eléctrica de columnas conductoras formadas por pseudo-cadenas cuasi-alineadas

parámetros $n \ge R_{CH}$ se considerarán independientes de la tensión mecánica aplicada, P, y libremente ajustables, a ser recuperados por ajuste de los resultados experimentales de la respuesta piezoresistiva. Los parámetros involucrados en las Ecuaciones (8.1)–(8.5) se muestran en la representación esquemática de la Figura 8.2.



Figura 8.2: Representación de los parámetros del modelo de piezoresistencia.

8.2.1. Resistencia por tuneleo electrónico, R_{tunnel}

El factor R_{tunnel} en la Ecuación (8.5) es modelado en las dos próximas Secciones. Los mecanismos involucrados en el flujo eléctrico entre dos objetos metálicos micrometricos separados por una capa de material aislante (en nuestro caso la matriz polimérica) son el tuneleo electrónico, la emisión eléctrica inducida por campo, la transmisión de Richardson–Schottky, la conducción de Pole–Frenkel y otros mecanismos de conducción de segundo orden. Sin embargo, estudios previos han demostrado que la conductividad eléctrica a través de esa capa aislante esta gobernada por el tuneleo electrónico [59, 143, 146, 172–179], por lo que en el presente modelo solo se considerara este último mecanismo. Por consiguiente, R_{tunnel} representa la resistencia eléctrica asociada al tuneleo electrónico entre dos regiones conductoras separadas por una capa de matiz polimérica aislante. Se considera aquí que las superficies involucradas corresponden unicamente a las regiones de la cabeza y cola de las regiones conductivas adyacentes. A su vez, se considerará que su curvatura es aproximadamente esférica con diámetro igual al diámetro medio de las pseudo-cadenas, $\langle D \rangle$. La Figura 8.3 ilustra los dos mecanismos principales involucrados en la respuesta piezoresistiva del material SEC.



Figura 8.3: Mecanismos principales involucrados en la respuesta piezoresistiva del material SEC.

El tuneleo electrónico entre dos superficies conductoras planas paralelas bajo una diferencia de potencial moderada entre dichas superficies, V_{tunnel} , puede expresarse usando el formalismo de Simmons [148, 180–182]. En dicho formalismo se considera que las superficies conductoras se encuentran separadas por una capa aislante de espesor x, donde se presenta una barrera de potencial rectangular de altura φ , y se desprecian las fuerzas imagen [182–185]. Bajo el formalismo mencionado, la corriente eléctrica por unidad de área, es decir el flujo eléctrico, J_{tunnel} , es dado en el régimen óhmico por

$$J_{tunnel} = B\frac{\gamma}{x} \exp\left(-\gamma x\right) V_{tunnel} \tag{8.6}$$

En el formalismo de Simmons γ y *B* vienen dados por [182]:

$$\gamma = \frac{4\pi}{h}\sqrt{2m\varphi} \tag{8.7a}$$

$$B = \frac{3e^2}{8\pi h} \tag{8.7b}$$

donde e es la carga del electrón, m es la masa efectiva del electrón en el material de relleno y h es la constante de Planck. Ahora bien, es necesario generalizar el resultado obtenido por Simmons con la finalidad de incluir el caso de dos superficies hemiesféricas. Como se muestra en la Figura 8.4, la separación entre las superficies hemiesféricas a un ángulo β está dada por

$$X(\beta) = x + \langle D \rangle (1 - \cos \beta) \tag{8.8}$$



Figura 8.4: Extremos de regiones conductoras modeladas como superficies hemiesféricas de diámetro $\langle D \rangle$ separadas por una distancia x.

Usando ésto, la corriente por tuneleo electrónico entre las dos superficies, I_{tunnel} , se obtiene por integración del flujo eléctrico en la dirección de $\hat{\mathbf{X}}$, $\mathbf{J}_{\mathbf{X}}(X(\beta)) = J(X) \hat{\mathbf{X}}$:

$$I_{tunnel} = \iint_{\mathbf{G}} \mathbf{J}_{\mathbf{X}} \cdot \, \mathrm{d}\mathbf{A} \tag{8.9}$$

donde \mathbf{G} corresponde a la superficie de la mitad de la esfera y

$$\mathbf{J}_{\mathbf{X}} = B \frac{\gamma}{X(\beta)} \exp\left[-\gamma X(\beta)\right] V_{tunnel} \hat{\mathbf{X}}$$
(8.10)

Explotando la simetría del problema, el elemento diferencial d**A** puede ser expresado sin dificultad alguna como función de β mediante el uso de coordenadas esféricas mediante d $\mathbf{A} = \left(\frac{\langle D \rangle}{2}\right)^2 \sin\beta d\phi d\beta \hat{\mathbf{r}}$. Utilizando la relación de Ohm

$$R_{tunnel} = \frac{V_{tunnel}}{I_{tunnel}} \tag{8.11}$$

se obtiene

$$R_{tunnel} = \frac{4}{\langle D \rangle^2 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{B\gamma}{X(\beta)} exp\left[-\gamma X\left(\beta\right)\right] \sin\beta \cos\beta \,\mathrm{d}\beta}$$
(8.12)

o, en una forma más compacta:

$$R_{tunnel} = \frac{2}{\pi B \gamma \int_x^W \frac{1}{z} exp\left[-\gamma z\right] (W-z) \,\mathrm{d}z}$$
(8.13)

donde $W \equiv x + \langle D \rangle$.

El parámetro γ y la constante B en las Ecuaciones (8.12) y (8.13) serán considerados dados por las expresiones (8.7a) y (8.7b). La integral de la Ecuación (8.13) no presenta solución analítica [186] y fue evaluada numéricamente usando el módulo Numerical Integration de SageMath. Puede observarse que la expresión integral en la Ecuación (8.13) depende de la distancia x que, en nuestro modelo, se supone decreciente con la tensión mecánica uniaxial aplicada, P. Entonces, el objetivo de la siguiente Sección es modelar la dependencia de x respecto del estímulo P.

8.2.2. Modelado de x(P) - Caracterización mecánica de la matriz polimérica

Dado que el módulo de Young del relleno es mucho mayor que el de la matriz elastomérica, se considerará que la aplicación de P no introduce una distorsión estructural de las regiones conductoras.

En un sentido pictórico, el parámetro x(P) es la distancia media que los electrones deben atravesar en un paso de tuneleo (*tunnel step*). Es razonable en una primera aproximación considerarla como la separación entre pseudo-cadenas. Sin embargo, dado que las pseudo-cadenas son estructuras complejas donde los grupos de micropartículas de relleno pueden estar separados también por capas de polímero, entonces las separaciones también pueden estar presente dentro de las pseudo-cadenas.

Se supondrá que la capa de matriz polimérica que separa dos regiones conductoras de relleno presenta el mismo comportamiento elástico que una muestra macroscópica de dicho polímero. Esta situación es aplicable en sistemas con grado de entrecruzamiento relativamente elevado, como el considerado por nuestro grupo y otros. Por ejemplo, Ivaneyko *et al.* [187] ha descrito recientemente que en compositos con matrices poliméricas que presentan elevados grandes de entrecruzamiento no se observa el movimiento libre de las partículas de relleno, sino que éste se mueve en forma afín con la matriz. Este fenómeno se denomina deformación afín (en inglés se referencia como *affine assumption*) y se supone en el presente trabajo dado el alto grado de entrecruzamiento del PDMS utilizado en nuestro sistema SEC. Efectos asociados a deformaciones mayores de la matriz en la vecindad de rellenos muy

110

rígidos, como los descritos por Domurath *et al.* [188], no son contemplados. En resumen, en nuestro modelo las regiones conductoras acompañan el movimiento de compresión de la matriz cuando se aplica una tensión mecánica (lo que implica, de hecho, que las muestras de SEC son incompresibles). Esta suposición es expresable matemáticamente como

$$x\left(P\right) = x_o\lambda\left(P\right) \tag{8.14}$$

con $\lambda(P) \equiv \frac{y(P)}{y_o}$, donde y(P) e y_o son el espesor de la muestra de matriz polimérica sin relleno (por ejemplo, en el SEC tomado aquí como referencia, el PDMS 1:10 puro) bajo una tensión mecánica $P \ge P = 0$, respectivamente. λ recibe el nombre de *elongación* (ver Apéndice C). Por otro lado, el parámetro x_o es la separación para tuneleo en el SEC a P = 0.¹³

Luego, el modelo aquí presentado requiere de una expresión para λ en función de P, para ser introducida dentro de la dependencia de R_{tunnel} con x usando la suposición de deformación afín. La variación experimental de λ con P se obtiene a partir de ensayos de compresión uniaxial de muestras de matriz polimérica sin relleno, como la mostrada en la Figura 8.5. En esa Figura, P representa la denominada tensión ingenieril (engineering stress), $P = (\text{fuerza aplicada}) / (\text{area}_{\text{fuerza=0}})$. La dependencia $P - \lambda$ es ajustada comúnmente utilizando los modelos de Neo-Hooke (N-H), Mooney-Rivlin (M-R), Hooke o Hooke diferencial [18, 19, 30, 31, 189–191]. Estos modelos proveen de expresiones analíticas para P en función de λ que fueron usadas para ajustar los resultados experimentales. En particular, en la Figura 8.5 se muestran los ajustes asociados a los modelos de N-H y M-R. Los resultados obtenidos para cada uno de dichos modelos se describen a continuación. El lector interesado puede encontrar una descripción mas detallada de los modelos de elasticidad mencionados en el Apéndice C.

Modelo de Neo-Hooke

Asumiendo que el volumen del material no cambia en forma apreciable durante la compresión (*i.e.* solido incompresible) la tensión mecánica ingenieril, P, viene dada de acuerdo con el modelo de Neo-Hooke por [189, 190]:

$$P = 2C_1^{N-H} \left(\frac{1}{\lambda^2} - \lambda\right) \tag{8.15}$$

En dicho modelo el parámetro de ajuste C_1^{N-H} se relaciona con el módulo de Young de la matriz mediante $C_1^{N-H} = E/6$ [189, 190].¹⁴ El modelo de Neo-Hooke provee de expresiones cerradas para λ (P) (soluciones de un polinomio

¹³Agradezco al Dr. Robert D. McGinty (Mercer Engineering Research Center, USA) por las charlas sobre Mecánica de sistemas continuos.

¹⁴Véase el Apéndice C para más detalles.



Figura 8.5: Tensión normal uniaxial, P en función de $\lambda(P) \equiv \frac{y(P)}{y_o}$, para una muestra de PDMS (relación base:entrecruzante = 10:1) no cargado con partículas de relleno. La linea continua roja corresponde al ajuste del modelo de Neo-Hooke [Ecuación (8.15)] con $C_1^{N-H} = (146\pm1)$ kPa. La línea continua azul corresponde al ajuste del modelo de Mooney–Rivlin [Ecuación (8.18)] con $C_1^{M-R} = (-692\pm5)$ kPa y $C_2^{M-R} = (711\pm4)$ kPa.

cúbico):

$$\lambda_j\left(\widehat{P}\right) = a_j\xi\left(\widehat{P}\right) - \widehat{P} + b_j\frac{\widehat{P}^2}{\xi\left(\widehat{P}\right)} \tag{8.16}$$

 con

$$\xi\left(\widehat{P}\right) \equiv \frac{1}{2^{1/3}} \left[\sqrt{1 - 4\widehat{P}^3} + 1 - 2\widehat{P}^2\right]^{1/3}$$
(8.17)

donde $\widehat{P} \equiv P/E$, $a_j = -\frac{1}{2} (i\sqrt{3}+1), -\frac{1}{2} (-i\sqrt{3}+1), 1 \text{ y } b_j = -\frac{1}{2} (-i\sqrt{3}+1), -\frac{1}{2} (i\sqrt{3}+1), 1 \text{ para } j = 1, 2, 3 (i \text{ es la unidad imaginaria}).$

Se observa claramente en la Figura 8.5 que para el caso en estudio el modelo de Neo-Hooke no ajusta la curva experimental de respuesta mecánica de la matriz polimérica. Por lo tanto, se considera el modelo de Mooney-Rivlin.

Modelo de Mooney-Rivlin

La expresión para la tensión ingenieril provista por el modelo de Mooney– Rivlin (M–R) es [189, 190]:

$$P = \left(2C_1^{M-R} + \frac{2C_2^{M-R}}{\lambda}\right) \left(\frac{1}{\lambda^2} - \lambda\right)$$
(8.18)

Se obtiene un excelente ajuste de los resultados experimentales para el PDMS 1:10 mediante este modelo (ver Figura 8.5) con $C_2^{M-R} = (711 \pm 4)$ kPa y $C_1^{M-R} = (-692 \pm 5)$ kPa. Las expresiones cerradas para λ en función de P son, para este modelo, soluciones de un polinomio cuártico. A pesar de que pueden obtenerse expresiones analíticas para este caso también [192], las mismas describen la curva de a trozos, por lo que se ha optado por obtener soluciones numéricas y usarlas dentro de la expresión para R [Ecuaciones (8.1), (8.4), (8.5), (8.8) y (8.13)] a través de la dependencia propuesta de xcon λ [Ecuación (8.14)].

Una vez introducida dentro de las ecuaciones constitutivas del modelo la relación $\lambda = \lambda(P)$ para la matriz polimérica (no para el SEC), el modelo puede ser usado para ajustar los resultados experimentales de R = R(P). En el abordaje descrito, esto requiere determinar dos parámetros morfológicos del SEC: el número medio de estructuras columnares en la muestra considerada, N, y el diámetro medio de dichas columnas (considerado igual al diámetro de una pseudo-cadena), $\langle D \rangle$). Luego, el modelo aquí desarrollado presenta tres parámetros recuperables por ajuste, referidos arbitrariamente como A_1 , A_2 y A_3 , y definidos como:

$$A_1 = \frac{(n-1)x_o}{B\gamma} \tag{8.19a}$$

$$A_2 = \gamma x_o \tag{8.19b}$$

$$A_3 = \frac{n}{N} R_{CH} \tag{8.19c}$$

En la Ec. (8.19a), el parámetro B es una constante universal [ver Ec. (8.7b)]. El parámetro n y x_o pueden obtenerse de A_1 y A_2 en términos de γ . La Ec. (8.7a) permite estimar γ si la barrera de tuneleo φ y la masa efectiva del electrón, m, son conocidas.

Las Ecuaciones (8.1), (8.4), (8.5), (8.8), (8.13), (8.14) y (8.18) representan las relaciones constitutivas del presente modelo. Los ajustes de los datos obtenidos experimentalmente para la respuesta piezoresistiva, R = R(P), para el SEC de referencia considerado se presenta y analiza en la Sección siguiente.

8.3. Ajustes de los resultados experimentales para el SEC de referencia

Las diferentes muestras de SEC preparadas por nuestro grupo exhiben dos características relevantes: piezoresistencia anisotrópica y reversible [18, 24]. Respecto a la anisotropía, las condiciones experimentales pueden ser optimizadas para obtener Anisotropía Eléctrica Total (TEA), es decir, conductividad eléctrica apreciable en una dirección exclusivamente, como se indica en Capítulos anteriores.

La respuesta piezoresistiva es completamente reversible (ausencia de histéresis luego de 100 ciclos de compresión-descompresión). A su vez, dicha respuesta no se modifica por la torsión o flexión del material en dirección perpendicular a las pseudo-cadenas [18, 24]. Estos resultados sugieren que no hay cambios irreversibles en la arquitectura interna de las pseudo-cadenas por efecto de dichas perturbaciones mecánicas. Luego, la deformación plástica de las micropartículas de relleno que forman las cadenas es razonablemente descartada.

Existen dos factores principales que usualmente inducen irreversibilidad en la respuesta piezoresistiva: (i) la libre movilidad de las partículas de relleno en el medio de la matriz polimérica al aplicarse la tensión mecánica externa. Este no es el caso de los compositos con elevado grado de entrecruzamiento, como se describió en la Sección 8.2.2; (ii) existencia de enlaces químicos entre el polímero y el relleno. En ese caso, dichos enlaces pueden romperse en forma irreversible durante los ciclos de compresión-descompresión, induciendo efectos de histéresis. Esto tampoco parece ser el caso aquí considerado, puesto que la observación directa de zonas de no-adhesión entre el relleno y la matriz sugieren que no están favorecido los enlaces químicos entre estas dos fases (ver Figura 3.4).

Las linealidad de curvas características I - V (no mostradas) medidas en función de la tensión aplicada, P, indican que el SEC estudiado exhibe comportamiento óhmico en todo el intervalo de potenciales eléctricos y tensiones mecánicas. La inversa de la pendiente de dichas curvas corresponden a los valores de R(P), la resistencia eléctrica medida a cada tensión aplicada (Figura 8.6).

Debe quedar claro para el lector que el procedimiento seguido para la obtención e interpretación de las variables microscópicas es completamente general. En efecto, éste procedimiento es aplicable en todo sistema SEC con características estructurales similares al SEC de referencia. De todas formas, los valores aquí informados corresponden a la muestra de SEC de referencia (Fe₃O₄[Ag]–PDMS 4.2 % v/v de material de relleno, relación base:entrecruzante 10:1, $\mu_o \mathbf{H}_{curing} = 0.35$ T, temperatura de curado: $T_{curing} = (75 \pm 5)^{\circ}$ C, tiempo de exposición: 3 horas, $L_o = 2.50$ mm). Para la muestra de referencia se obtiene $A_1 = (2.2 \pm 0.2) \Omega$, $A_2 = \gamma x_o = (11.1 \pm 0.5)$ y $A_3 = (0.47 \pm 0.07) \Omega$, con un buen grado de ajuste ($\mathcal{R}^2 = 0.995$).

Como se mencionó anteriormente, $n y x_o$ pueden ser calculados en función de γ , que de hecho depende de la barrera de potencial asociada al tuneleo electrónico, φ , y de la masa efectiva del electrón en el material de relleno, m. La barrera φ es obtenida de mediciones de la función trabajo asociada al par metal-aislante. Para nanocables de plata en PDMS se ha reportado



Figura 8.6: Ajuste de la resistencia eléctrica del material SEC de referencia utilizando el modelo constitutivo desarrollado (ver texto). La línea continua roja corresponde al ajuste del modelo. Se utilizan los parámetros de entrada $\langle D \rangle = 10.4 \,\mu{\rm m}$ y $N = 660 \pm 50$. El espesor de la muestra es $L_o = (2.50 \pm 0.01)$ mm.

recientemente $\varphi = 1$ eV [193]. Usando dicho valor de φ y la masa del electrón libre, $m = m_e$ (condiciones que se indicarán por el superíndice †), se obtiene $\gamma^{\dagger} = 1.0 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$, $n^{\dagger} = (98 \pm 9)$ y $x_o^{\dagger} = (1.08 \pm 0.05)$ nm para el SEC de referencia.

Usando $N = (660 \pm 50)$ se recupera $R_{CH}^{\dagger} = (3.2 \pm 0.3) \Omega$. Los valores de $n^{\dagger} y x_o^{\dagger}$ pueden ser usados para estimar la longitud efectiva de las regiones de elevada conductividad eléctrica, l (que no debe confundirse con la longitud de las pseudo-cadenas ℓ), que corresponde a la distancia media entre separaciones de tuneleo electrónico, suponiendo válida la condición de vínculo geométrico:

$$L_o = (n-1)x_o + nl (8.20)$$

Para la muestra de SEC de referencia se tiene $L_o = (2.50 \pm 0.01)$ mm, lo que conduce a $l^{\dagger} = (26 \pm 4) \ \mu$ m, un valor unas 50 veces menor que la longitud media de las pseudo-cadenas observadas por SEM ($\langle \ell \rangle = 1.35$ mm). Este resultado es consistente con la observación de fragmentaciones internas en las pseudo-cadenas asociadas a la interpenetración de polímero y/o constricciones e irregularidades estructurales como las observadas en la Figura 8.7. Dicha Figura ilustra micrografías SEM que ilustran la interpenetración de la matriz polimérica dentro de las pseudo-cadenas de relleno en el SEC de referencia Fe₃O₄[Ag]–PDMS 4.2 % v/v.



Figura 8.7: Imágenes SEM que ilustran la interpenetración de la matriz polimérica dentro de las pseudo-cadenas de relleno en el SEC de referencia $Fe_3O_4[Ag]$ -PDMS.

Estos resultados muestran total concordancia con observaciones previas de módulos de Young de los SECs, E, menores a los predichos mediante los modelos mecánicos de materiales elásticos compuestos comúnmente utilizados (como ser el modelo de Halpin–Tsai modificado [194–196] y el modelo de Hui–Shia [197, 198]) cuando el valor $\langle \ell \rangle$ es introducido en dichos modelos [18]. De esta forma, la diferencia anteriormente observada entre los valores observados y estimados de E sugiere la misma conclusión que la aquí obtenida: las pseudo–cadenas están fragmentadas y dichos fragmentos participan en el tuneleo electrónico.

El modelo desarrollado permite estimar la contribución de cada término en las Ecs. (8.1), (8.4) y (8.5) a la resistencia eléctrica total, R. Por ejemplo, para P = 100 kPa se obtiene $\left(\frac{n-1}{N}\right) R_{tunnel} \approx 1.17 \Omega$, $\left(\frac{2}{N}\right) R_{E-CH} \approx$ $3 \times 10^{-4} \Omega$ y $\left(\frac{n}{N}\right) R_{CH} \approx 0.5 \Omega$. A altas tensiones mecánicas R converge a la contribución hecha por la resistencia eléctrica intrínseca de las regiones conductoras de relleno, $\left(\frac{n}{N}\right) R_{CH}$. El valor recuperado de R_{CH} es mayor que el asociado a una cadena continua y homogénea de plata metálica, en concordancia con la imagen de pseudo-cadenas formadas por grupos de micropartículas y resistencia de contacto entre ellas.

Los resultados del ajuste sugieren que R_{E-CH} es despreciable. Ésta es una conclusión, no una hipótesis. Es decir, R_{E-CH} se mantiene en la expresión general usada para modelar los resultados experimentales, lo que puede hacerse sin complicación alguna. Luego de realizar el ajuste correspondiente, se confirma la predicción de la Ec. (8.4): R_{E-CH} es muy pequeña y despreciable en comparación con las otras contribuciones a R.

Como se mencionó anteriormente, el valor de γ está definido por la masa efectiva del electrón, m, y la barrera de tuneleo electrónico, φ . Esos parámetros son fuertemente dependientes de la naturaleza química y estructural del relleno y la matriz polimérica. Puesto que γ determina los valores recuperados de n, x_o y l, se ejecutaron simulaciones de dichos parámetros en función de γ (Figura 8.8). La variable m fue variada en el intervalo $(0.5 - 1.5)m_e$ mientras que φ fue variada entre (0.5 - 1.5) eV. Para esos intervalos de variación, γ varía entre $(0.5 - 1.5) \times 10^{10}$ m⁻¹. Se observa en la Figura 8.8 que l y n varían en forma notoria (cerca de 2 órdenes de magnitud). Por otro lado, x_o permanece entre 0.6 y 2.1 nm, aproximadamente. Esto indica que aunque una estimación precisa de n y l requiere mediciones certeras de γ , el modelo predice valores de x_o que se encuentran dentro de las escala típica para tuneleo electrónico [34].



Figura 8.8: Simulaciones de x_o , $n \neq l$ en función de γ usando los valores $A_1 = (2.2 \pm 0.2) \Omega$, $A_2 = \gamma x_o = (11.1 \pm 0.5) \neq A_3 = (0.47 \pm 0.07) \Omega$ (muestra SEC de referencia). La flecha indica γ^{\dagger} .

8.4. Influencia de la elasticidad matricial, E, barrera de tuneleo relleno-polímero, φ , y la distancia media de tuneleo, x_o , sobre R_{tunnel}

En esta Sección se explora mediante cálculos numéricos la influencia de algunos parámetros físicos esenciales para el diseño de sensores de tensión mecánica basados en SECs piezoresistivos. Para simplificar el análisis se considera que las superficies participantes en el tuneleo electrónico son aproximadamente planas, por lo que $R_{tunnel} (P)$ está dado por la expresión original de Simmons: $R_{tunnel} \propto \frac{x}{B\gamma} \exp(\gamma x)$. De esta forma, se establece una expresión simplificada de $\frac{R_{tunnel}}{R_{tunnel(0)}}$ en función de P basada en el modelo desarrollado. Si todas esas aproximaciones se consideran en forma conjunta, despreciando la contribución de R_{E-CH} y suponiendo que n y N no cambian por aplicación de P, de la Ec. (8.5) se obtiene:

$$\frac{R - R(\infty)}{R_o - R(\infty)} \approx \frac{R_{tunnel}}{R_{tunnel (0)}} = \lambda \exp\left[\gamma x_o \left(\lambda - 1\right)\right]$$
(8.21)

donde $R_{tunnel\,(0)} \equiv R_{tunnel}\,(P=0), R_o \equiv R\,(P=0)$ y $R\,(\infty) \equiv R\,(P \to \infty)$. Por simplicidad, en esta Sección λ es calculado como $\lambda^{N-H}(P; E)$, dada por el modelo de Neo-Hooke [Ecs. (8.15)–(8.17)] con $C_1^{N-H} = E/6$. A pesar de que dicha expresión supone una dependencia simple de x con P, ésta contiene la física esencial del problema en estudio.

De esta forma, la relación brindada más arriba muestra que $\frac{R_{tunnel}}{R_{tunnel}(0)}$ depende únicamente de la tensión aplicada relativa al módulo de Young de la matriz polimérica, $\hat{P} \equiv P/E$, y de la separación inicial entre las regiones conductoras relativa a γ^{-1} , $x_o\gamma$. La Figura 8.9–*a* ilustra curvas simuladas de $\frac{R_{tunnel}}{R_{tunnel}(0)}$ para diferentes valores de *E* a un valor fijo de $x_o\gamma$, mientras que la influencia de $x_o\gamma$ para un valor fijo de *E* se muestra en la Figura 8.9–*b*.

La Figura 8.9–*a* muestra que la utilización de polímeros con valores mayores de *E* requiere aplicar mayores tensiones para alcanzar una dada separación media de tuneleo electrónico, x(P), y por lo tanto el mismo valor de $\frac{R_{tunnel}}{R_{tunnel(0)}}$, un comportamiento esperado habiendo supuesto deformación afín del material. Es importante notar que el módulo de Young de la matriz PDMS puede aumentarse incrementando la cantidad de agente entrecruzante en la matriz, sin cambiar en forma apreciable la altura de la barrera de potencial, φ , es decir, sin cambiar $x_o\gamma$.

Análogamente, la Figura 8.9–b muestra que fijando x_o y E, se requieren mayores tensiones para alcanzar la misma disminución porcentual en R_{tunnel} para valores menores de γ , por ejemplo usando un par relleno-matriz con menor valor de φ . Así, la Ec. (8.21) y la Figura 8.9 remarcan que la sensibilidad y intervalo de medición de un sensor de tensión mecánica basado en un material SEC pueden ser modificados cambiando la elasticidad de la

8.4. Influencia de la elasticidad matricial, E, barrera de tuneleo relleno-polímero, φ , y la distancia media de tuneleo, x_o , sobre R_{tunnel} 119



Figura 8.9: Curvas simuladas del efecto de (a) módulo de Young de la matriz polimérica sin relleno, E, para $x_o\gamma = 10$ y (b) $x_o\gamma$ con E = 700 kPa sobre $\frac{R_{tunnel}}{R_{tunnel(0)}}$. Las curvas fueron calculadas usando la Ec. (8.21) con $\lambda = \lambda^{N-H}(P; E)$.

matriz polimérica (cambiando la cantidad de agente entrecruzante), la separación media entre cadenas (cambiando las condiciones de curado del SEC, como ser la magnitud y tiempo de exposición a campo magnético \mathbf{H}_{curing}) y la barrera de potencial asociada al tuneleo electrónico (usando diferentes sistemas relleno-matriz).

Finalmente, el lector debe notar que el modelo desarrollado no predice puntos de inflexión en la respuesta piezoresistiva de los sistemas SEC. Esto constituye una diferencia significativa con la respuesta observada en muchos compositos elastoméricos con distribución isotrópica de relleno preparados por nuestro grupo [31] donde no se estructuran cadenas de relleno. En este Capítulo se caracterizó la respuesta piezoresistiva del material SEC de referencia y se desarrolló un modelo constitutivo que describe en términos circuitales dichos resultados experimentales.

Los parámetros de ajuste obtenidos por aplicación del formalismo sugieren que las pseudo-cadenas de relleno presentan múltiples separaciones (fragmentaciones) internas, en concordancia con el concepto de pseudo-cadenas en lugar de cadenas compactas. De hecho, las micrografías SEM confirman que las pseudo-cadenas no son compactas, sino que presentan arreglos irregulares de partículas de relleno, que inducen la presencia de separaciones apreciables entre dichos grupos de partículas. En dichas separaciones suele haber matriz polimérica. Las predicciones del modelo desarrollado indican que la resistencia de las regiones conductoras de relleno (es decir, las regiones de relleno entre las separaciones) puede considerarse constante (independiente de la tensión mecánica aplicada, P) con buena aproximación. El modelo predice una relación no lineal entre la resistencia eléctrica medida, R, y la tensión mecánica uniaxial aplicada en la dirección de orientación preferencial del relleno, P. Los únicos datos requeridos son la curva tensión-deformación de la matriz elastomérica sin relleno (no del SEC) y el número de estructuras columnares (conjunto de pseudo-cadenas) que atraviesan a la muestra de SEC conectando los electrodos opuestos (N). De esta forma, al ajustar los datos experimentales por el modelo desarrollado se recuperan tres parámetros de ajuste, A_1 , A_2 y A_3 , que se relacionan en forma directa con variables microscópicas $(\gamma, x_o, n \neq l)$.

El modelo predice que para un sistema relleno-matriz dado el parámetro γ no tiene sensibilidad (o es muy pequeña) a las condiciones experimentales utilizadas para preparar el SEC, y se espera que x_o (la distancia media de tuneleo electrónico a P = 0) sea muy dependiente de factores experimentales, como ser la concentración de relleno, la magnitud y tiempo de exposición a \mathbf{H}_{curing} , el grado de entrecruzamiento de la matriz , etc. El modelo predice también que si x_o es relativamente pequeño (a un valor fijo de γ) se requerirá un rango dinámico de tensión mecánica mayor para observar un cambio relativo mayor de R.

Por último, los cálculos numéricos realizados usando expresiones simplificadas confirman que al utilizar matrices con mayor módulo de Young se extiende el rango dinámico de tensiones mecánicas para el sistema SEC, lo que es intuitivamente esperable a partir de consideraciones básicas relativas al comportamiento elástico de éstos sistemas.

Capítulo 9

Respuesta magnetoresistiva: experimentos, modelado y simulaciones

Nature may reach the same result in many ways. Nikola Tesla, 1893

Resumen: Si se fabrican compositos elastoméricos estructurados condistribución anisotrópica de relleno eléctricamente conductor y magnéticamente activo, el SEC puede exhibir magnetoresistencia, es decir, cambio en su conductividad eléctrica por aplicación de un campo magnético externo. Basado en el modelo de piezoresistencia desarrollado en el Capítulo 8, se propone un modelo constitutivo para la magnetoresistencia anisotrópica reversible en este tipo de materiales. Los resultados experimentales para la resistencia eléctrica, R, en función del campo magnético aplicado en la dirección de orientación preferencial del relleno, H, son muy bien ajustados por el modelo descrito para el caso de micropartículas en estado superparamagnético de Fe₃O₄[Ag] alineadas magnéticamente durante el curado del SEC. A su vez, se presentan simulaciones para la respuesta magnetoresistiva de SECs con otros rellenos en estado superparamagnético y magnéticamente bloqueado, mostrando en particular la influencia del módulo de Young de la matriz y la magnetización de saturación del relleno.

9.1. Introducción

122

Los compositos magnéticos formados por dispersiones de rellenos magnéticamente activos dentro de una matriz orgánica están recibiendo en la actualidad una atención creciente dada las posibilidad de mostrar grandes efectos magnetoresistivos (cambio en la resistencia eléctrica por aplicación de un campo magnético externo) para intensidades de campo magnético moderadas [18, 24, 35, 94, 95, 199–201]. Las matrices mas comúnmente utilizadas son los medios viscosos (dentro de los que se incluyen los geles) y los elastoméricos. Los rellenos pueden constar de distribuciones isotrópicas o anisotrópicas de partículas magnéticas de muy variada naturaleza físicoquímica y morfológica. Siguiendo la notación elegida en el presente trabajo, los compositos formados por dispersiones anisotrópicas en una matriz elastoméricas son referidos como SEC, por sus siglas en inglés, los cuales pueden ser preparados con facilidad por curado del material elastomérico en presencia de un campo magnético externo. En particular, si las partículas magnéticas se dispersan en polidimetilsiloxano (PDMS) cuando el polímero todavía se encuentra fluido, y luego se lleva a cabo el curado térmico en presencia de un campo magnético externo de intensidad adecuada, \mathbf{H}_{curing} , el sistema final curado es una SEC, puesto que las partículas magnéticas se agrupan formando estructuras catenarias dentro de la matriz polimérica, orientadas preferentemente en la dirección de \mathbf{H}_{curing} (ver detalles de la formación de los sistemas SEC por esta vía en las referencias [16, 18, 19, 24, 30] y en los Capítulos previos de la presente Tesis). Otra vía para la preparación de sistemas SEC es la disolución del polímero en un solvente volátil adecuado, por ejemplo el SBR en tolueno, en el cual el relleno magnético se incorpora a dicha mezcla y el solvente es completamente evaporado luego en presencia de un campo magnético [16, 17]. Estos sistemas, como así también aquellos basados en geles fluidos, pueden presentar respuesta magnetoresistiva no nula, es decir cambio en su resistencia eléctrica por aplicación de una campo magnético externo, H_{\cdot}^{15} Para observar dicha respuesta, el relleno a utilizar debe ser no sólo magnéticamente activo sino también conductor óhmico. La piezoresistividad, el cambio de la resistividad eléctrica con la tensión mecánica, ha sido reportada para dichos sistemas [18, 24] y modelada en el Capítulo 8. En particular, al utilizar SECs dicha respuesta es anisotrópica.

Como se ha indicado con anterioridad, los sistemas preparados y caracterizados corresponden a SECs con pseudo-cadenas formadas por aglomeraciones de partículas de relleno magnético-conductores, que presentan Anisotropía Eléctrica Total (TEA). En el Capítulo 8 se elaboró un formalismo constitutivo para la respuesta piezoresistiva de dichos sistemas SEC. El modelo se basa en el acoplamiento entre las propiedades elásticas del material y el fenómeno de tuneleo electrónico entre regiones conductoras de

 $^{^{15}\}mathrm{Not}\mathrm{ar}$ la clara diferenciación entre H y \mathbf{H}_{curing}
relleno separadas por una fina capa de matriz polimérica aislante. Este fenómeno constituye el factor limitante para la conducción eléctrica a través del material SEC. De esta forma, el modelo considera la disminución de la distancia de tuneleo electrónico cuando el SEC se comprime por aplicación de una tensión mecánica uniaxial en la dirección de orientación preferencial del relleno.

Como se ilustrará mas adelante, estos sistemas muestran no sólo piezoresistividad, si no también magnetoresistividad. En nuestro conocimiento, en la literatura han sido reportado dos modelos que toman en cuenta los efectos magnetoresistivos en compositos con rellenos magneto-activos dispersos en matrices no-magnéticas. Dichos modelos son el de Kchit y colaboradores [34, 35] y el de Bica [94, 95, 199, 200]. El sistema SEC modelado por Kchit *et al.* no está formado por pseudo-cadenas; en cambio, el relleno se organiza como un "collar de perlas", que carece de estructura interna, donde cada "perla" está ordenada en forma consecutiva y representa una partícula de relleno, separada de sus vecinas inmediatas por una capa delgada de polímero. Las notables diferencias entre los SECs aquí estudiados y los "collares de perlas" ya fueron discutidas y destacadas en el Capítulo 8 (ver Sección 8.1).

El otro modelo es el desarrollado por Bica, quien lo utiliza para ajustar la respuesta magnetoresistiva de un composito donde la matriz es un polímero tipo siloxano con elevado contenido de aceite siliconado. Así, la matriz es modelada como un fluido de elevada viscosidad en lugar de un solido elastomérico, incorporando la fricción entre el relleno y la matriz como consecuencia del movimiento del relleno al ser magnetizado por el campo magnético externo. Respecto a las interacciones entre partículas de relleno, Bica utiliza un modelo simplificado de interacciones del tipo magnético dipolar puntual. El sistema viscoso estudiado por Bica difiere notoriamente del composito elastomérico investigado en la presente Tesis, por lo que su modelo no es aplicable para la descripción de la respuesta magnetoresistiva de nuestro SEC de referencia.

Recientemente, Ivaneyko y colaboradores [187, 202, 203] informaron un formalismo para describir la magnetostricción (deformación inducida por aplicación de un campo magnético externo) en sistemas SEC. Supondremos por ahora que la aplicación de un campo magnético externo puede inducir una deformación macroscópica de la muestra acompañada de un reordenamiento del relleno. Bajo dicha suposición, el modelo de Ivaneyko et al. podría ser efectivo para describir la respuesta magnetoresistiva de los sistemas SEC en estudio. En efecto, en dicho modelo, el sistema SEC no se encuentra formado por pseudo-cadenas sino por un arreglo periódico de partículas con distribución anisotrópica. Para evaluar la aplicación del modelo de Ivaneyko, hemos realizado en el transcurso de ésta Tesis algunas modificaciones con el objetivo de adaptarlo a nuestro sistema experimental, sin resultados satisfactorios. Así, hemos observado que dicho modelo subestima notoriamente la respuesta magnetoresistiva en los SECs formados por pseudo-cadenas. Este hecho posiblemente radica en que las estructuras complejas de relleno presentes en el SEC de referencia difieren substancialmente de la estructura contemplada por el modelo de Ivaneyko y colaboradores, como así también porque las interacciones magnéticas entre las estructuras complejas de relleno no pueden ser contempladas adecuadamente en términos de interacciones de dipolos magnéticos puntuales, como se describe en los trabajos de Ivaneyko *et al.*

De esta forma, el principal objetivo a continuación es extender el formalismo desarrollado en el Capítulo 8 para presentar un modelo constitutivo de la respuesta magnetoresistiva reversible en SECs formados por pseudocadenas magnéticas-conductoras bajo condiciones de TEA. Dentro de ese marco, el principal tópico a ser investigado se relaciona con la comprensión del origen de los grandes efectos magnetoresistivos observados para estos sistemas compuestos. El modelo es general para toda clase de SEC bajo condición de TEA. El sistema elastomérico de $Fe_3O_4[Ag]$ -PDMS 4.2% v/v se menciona como el SEC de referencia (análogamente a lo realizado en el Capítulo anterior) y es tomado como tal para presentar una conexión conceptual entre las variables y parámetros teóricos y sus magnitudes observables experimentalmente, contribuyendo a la elección de parámetros realistas durante la simulación de respuestas magnetoresistivas. La respuesta magnetoresistiva del SEC de referencia fue ajustada usando el modelo desarrollado.

La Tabla 9.1, complementaria a la Tabla 8.1, muestra los símbolos utilizados para el formalismo de la magnetoresistencia.

Símbolo	Definición
Н	Campo magnético aplicado
P	Tensión total
P_{mag}	Tensión magnética
P_{mec}	Tensión mecánica
M	Magnetización del relleno
M_s	Magnetización de saturación del relleno
M_r	Magnetización de remanencia del relleno bloqueado magnética-
	mente
H_c	Campo magnético coercitivo del relleno bloqueado magnéticamen-
	te
H^{\ddagger}	Campo magnético característico del relleno en estado superpara-
	magnético

Tabla 9.1: Definición de los símbolos usados en el modelado de la *magneto-resistencia* en los sistemas SEC

124

9.2. Modelo

9.2.1. Formalismo circuital

Se supondrá que la concentración de relleno es tal que se generen estructuras catenarias en la matriz, alineadas en una dirección (con una pequeña dispersión angular). Se supone también que existe percolación entre dichas pseudo-cadenas, las cuales forman estructuras columnares que conectan las caras opuestas de la muestra de SEC, pero no hay percolacion en la dirección perpendicular a las columnas. En otras palabras, las condiciones experimentales utilizadas aseguran la condición de TEA.

Como se ha detallado en el Capítulo anterior, considerando dicha estructura interna del material de relleno en los sistemas SEC, al ubicar una muestra de dicho material entre dos electrodos de oro metálico, la resistencia eléctrica de dicho sistema tiene tres componentes principales: (i) la resistencia eléctrica asociada con el tuneleo electrónico entre dos regiones conductoras separadas por una capa aislante (matriz polimérica), R_{tunnel} , (ii) la resistencia eléctrica de cada una de esas regiones conductoras, R_{CR} , y (iii) la resistencia de contacto eléctrico entre las regiones conductoras y los electrodos de oro, R_{E-CR} .

Así, extendiendo el modelo desarrollado en el Capítulo anterior para incluir el efecto de un campo magnético externo, la resistencia eléctrica de las muestras de SEC ubicadas entre dos electrodos metálicos puede describirse en términos circuitales mediante una expresión sencilla, que corresponde a un circuito equivalente de N resistencia en paralelo. En efecto, a partir de las expresiones (8.1) y (8.5) resulta:

$$R(P_{mec}, H) = \frac{n-1}{N} R_{tunnel} + \frac{n}{N} R_{CR} + \frac{2}{N} R_{E-CR}$$
(9.1)

donde H es el campo magnético aplicado, P_{mec} es la tensión mecánica uniaxial aplicada, N es el número de estructuras columnares de relleno que conectan los electrodos y n es el número de regiones conductoras en cada una de dichas estructuras columnares. De esta forma, se tienen n-1 regiones de tuneleo (*tunnel steps*) en cada una de esas estructuras columnares. En el formalismo desarrollado en este Capítulo se supondrá que la reorganización del relleno por aplicación de H no modifica a N ni a n.

En particular, para el sistema SEC de referencia, Fe₃O₄[Ag]-PDMS 4.2% v/v, se ha estimado $N = 660 \pm 50$ mediante microscopía SEM, mientras que se ha recuperado el valor $n = 98 \pm 9$ mediante el modelado de la respuesta piezoresistiva (véase el Capítulo 8 para más detalles). Por lo dicho en el Capítulo 8, debe quedar claro que N depende del área de la muestra de SEC analizada, A, mientras que n depende de la longitud (espesor) de dicha muestra de SEC a tensión nula, L_o . En particular, para las mediciones realizadas sobre el SEC de referencia, $A = 0.8 \text{ cm}^2$ y $L_o = 2.5 \text{ mm}$. De-

be quedar claro también que N no es el número de pseudo-cadenas sino el número de columnas percolantes (cada una de ellas formada por numerosas pseudo-cadenas).

En este punto es importante mencionar que no se espera que un mecanismo basado en la rotación y alineamiento de las pseudo-cadenas inducido por aplicación del campo magnético H brinde una descripción apropiada para la respuesta magnetoresistiva del material SEC. En primer lugar, para sistemas en régimen superparamagnético, el momento magnético neto inducido por H en cada pseudo-cadena, μ , es paralelo a H. Un incremento de H no modifica la dirección de μ , que permanece siempre paralelo a H. Por lo tanto, el torque entre $H \neq \mu$ es nulo, y no existe fuerza impulsora para la rotación de las estructuras pseudo-catenarias bajo la aplicación de H en el régimen superparamagnético. En segundo lugar, para sistemas con rellenos en estado magnético bloqueado (como ser materiales ferromagnéticos), donde puede presentarse un torque no nulo, no resulta trivial que una rotación y alineación de las pseudo-cadenas bajo la aplicación de H produzca una disminución de la distancia entre dos pseudo-cadenas consecutivas. Mas aún, suponer una situación en que los centros de rotación de las dos regiones conductoras consecutivas catenarias no están perfectamente alineados, es decir que la recta que une dichos puntos no sea paralela a la dirección de \mathbf{H}_{curing} . En ese caso, una posterior re-alineación por acción de un H externo aumenta la distancia de tuneleo electrónico entre las regiones conductoras, disminuyendo la conductividad, lo cual es contrario a lo observado experimentalmente. Esta disminución en la conectividad efectiva ha sido reportada en numerosos estudios experimentales y teóricos [63, 193, 204, 205].

La influencia del campo magnético sobre cada uno de los términos de la Ec. (9.1) se evalúa a continuación.

9.2.1.1. Resistencia de contacto eléctrico entre las regiones conductoras y los electrodos $\left(\frac{2}{N}R_{E-CR}\right)$

Los electrodos metálicos utilizados habitualmente (compuestos principalmente por oro) no se magnetizan por aplicación de H. Por lo tanto supondremos en el presente formalismo que la resistencia eléctrica por contacto electrodo/pseudo-cadena no cambia por aplicación de un campo magnético externo. Luego, el valor de R_{E-CR} en las condiciones de medición de la respuesta magnetoresistiva puede estimarse utilizando del modelo de Holm [165–170]. Por ejemplo, en el caso particular del SEC de referencia (Fe₃O₄[Ag]–PDMS), haciendo uso de la resistividad eléctrica del relleno, la resistividad eléctrica de los electrodos, el diámetro medio de las pseudocadenas y la dureza del relleno se estima $\frac{2}{N}R_{E-CR} \sim 10^{-4}\Omega$. El cálculo detallado de dicha magnitud puede consultarse en la Sección 8.2. Este resultado se generaliza para todo material de relleno, de forma tal que el modelo supone que la resistencia por contacto no tiene contribución apreciable a la

126

respuesta magnetoresistiva del SEC.

9.2.1.2. Resistencia eléctrica de las regiones conductoras de relleno $\left(\frac{n}{N}R_{CR}\right)$

El siguiente paso es evaluar la contribución de ${\cal R}_{CR}$ a ${\cal R}$ y también la posible dependencia de R_{CR} con H. R_{CR} es la resistencia eléctrica de cada región conductora (agregado de micropartículas de relleno) dentro de una pseudo-cadena. Como se ha desarrollado en el Capítulo 8, cada uno de esos agregados está separado del siguiente por una capa de polímero. Dentro de un agregado, una partícula de relleno puede estar en contacto directo con otra partícula o estar separado de ésta. En el caso del SEC de referencia, la resistencia R_{CR} representa la resistencia de un agregado de micropartículas de Fe₃O₄[Ag] dentro de una pseudo-cadena. Para dicho sistema, la representación del flujo eléctrico a través de un único agregado corresponde al salto o tuneleo de electrones desde regiones de elevado contenido de plata metálica en la micropartícula A a regiones análogas en otra micropartícula B. Esas regiones en las micropartículas A y B se suponen en contacto cercano sin capa polimérica entre ellas. Por ello, resulta razonable esperar los siguiente: (i) la distancia efectiva para el salto o tuneleo de electrones entre esas micropartículas no varía cuando un campo magnético H es aplicado. De esta forma, no se espera que se presenten deformaciones elásticas o plásticas de la regiones de contacto entre micropartículas de relleno como consecuencia de tensiones magnéticas inducidas por H con influencia sobre R_{CR} , y (*ii*) los efectos magnetoresistivos debido a la polarización de espines electrónicos tampoco son relevantes pues las partículas A y B no son distinguibles.

Este último efecto, la polarización de espines electrónicos merece particular atención. Existen publicaciones respecto a efectos de polarización de espines en sistemas en estado superparamagnético [206] y algunos para nanocompositos [207–212]. Este fenómeno puede ocurrir entre dos partículas si el grado de polarización de espines electrónicos es diferente (ensamble heterogéneo o *heterogeneous junction*). La idea elemental del mecanismo involucrado es la siguiente. Primero, es bien conocido de la Espintrónica que la barrera de tuneleo electrónico desde una partícula A a otra partícula B disminuye cuando decrece la diferencia de polarización de espines entre ambas dado que el tuneleo electrónico es favorecido cuando los electrones no cambian su estado de espín. Puesto que el campo magnético H tiende a polarizar los espines electrónicos, entonces, si A y B presentan naturaleza físico-química diferente, la eventual diferencia de polarización de espines entre ambas debe decrecer con H, con la consecuente disminución de la barrera de tuneleo electrónico y disminución de R_{CR} . Para que dicho mecanismo tenga lugar, es necesario tener diferente polarización de espines electrónicos entre A y B, que no es el caso del SEC bajo estudio, dado que las micropartículas A y B son indistinguibles desde el punto de vista de su composición química y características morfológicas. Luego, no se esperan efectos de polarización de espines electrónicos dependientes de H sobre la conducción eléctrica puesto que no se trata de un ensamble heterogéneo. Sería posible que A y B se vieran "distintas" en caso de que hubiera diferencias en defectos superficiales, los cuales indujeran una asimetría. Pero dichos defectos son aleatorios y promedian cero cuando se consideran a lo largo de caminos de migración de electrones a través de una número estadísticamente alto de partículas (del orden de 10^5 , como se vio en el Capítulo 8).

En resumen, por las consideraciones arriba mencionadas, no se incluyen en el presente modelo posibles efectos de magnetoresistencia sobre R_{CR} . De todos modos, dicha hipótesis se exploró para el relleno de micropartículas de Fe₃O₄[Ag] por medición de la conductividad eléctrica de dicho material (polvo) bajo diferentes compresiones mecánicas y campos magnéticos mediante el dispositivo descrito en la Sección 2.5, y esquematizado nuevamente en la Figura 9.1-c para facilitarle al lector la interpretación de los resultados. Las curvas corriente-potencial (I-V) características de la Figura 9.1-a muestran que la respuesta eléctrica del polvo de $Fe_3O_4[Ag]$ es óhmica para todas las compresiones mecánicas aplicadas. La resistencia eléctrica decrece cuando el polvo es comprimido [ver Figuras $9.1-a \ge b$]. Ésto puede justificarse en términos de la formación de caminos percolativos a través de los cuales la corriente eléctrica puede fluir desde un electrodo al opuesto [31, 34]. Durante la descompresión del polvo, la resistencia eléctrica aumenta, pero permanece a valores bajos, posiblemente debido a la deformación plástica de carácter irreversible durante la compresión [34]. En las Figuras 9.1-a y b se obtienen las mismas curvas independientemente del campo H aplicado.

La Figura 9.1–d muestra que la aplicación de un campo magnético externo no modifica la resistividad eléctrica del polvo de relleno para ninguna de las compresiones utilizadas, como se esperaba en base a las consideraciones discutidas mas arriba. Es decir, no se esperan contribuciones del término $\frac{n}{N}R_{CR}$ al efecto magnetoresistivo ni tampoco se los incluyen en el formalismo aquí descrito. Esta suposición se generaliza para cualquier tipo de relleno utilizado. Notar también que su contribución a la resistencia eléctrica total, R, puede obtenerse a partir del modelado de la respuesta piezoresistiva (ver Capítulo 8), obteniéndose el valor $\frac{n}{N}R_{CR} \sim 0.5\Omega$ para el caso de Fe₃O₄[Ag] en PDMS. En otras palabras, en este modelo la resistencia de cada región conductora, R_{CR} , se considera independiente H, y su contribución a la resistencia eléctrica total es obtenida del modelado de la respuesta piezoresistiva.



Figura 9.1: (a) Curvas característica I-V para el relleno Fe₃O₄[Ag] para diferentes compresiones aplicados. (b) Resistencia eléctrica del relleno en un ciclo de compresión-descompresión. (c) Esquema del sistema experimental utilizado para la medición del efecto de la tensión y el campo magnético sobre la conductividad del polvo Fe₃O₄[Ag]: (a) electrodos de cobre, (b) polvo muestra, (c) molde contenedor de resina acrílica. (d) Efecto del campo magnético sobre la resistencia eléctrica del relleno a diferentes compresiones.

9.2.1.3. Contribución principal al efecto magnetoresistivo (R_{tunnel})

Basados en el análisis realizado, el modelo desarrollado supone que la principal contribución al efecto magnetoresistivo reside en R_{tunnel} . En el Capítulo 8 se mostró que para la correcta descripción del tuneleo electrónico a través de dos superficies hemi-esféricas (correspondientes a la cabeza y cola de dos regiones conductoras) es necesario aplicar una generalización del formalismo de Simmons [182] para dicha topología. Esta generalización permite obtener la expresión (8.13), que carece de solución analítica.

En principio, dos parámetros de la Ec. (8.13), φ y x, pueden ser influenciados por H. De todas maneras, el eventual efecto de H sobre φ debe estar asociado a efectos de polarización de espines electrónicos, que son desestimados en base a la discusión en la Sección previa: no se esperan dichos efectos puesto que no hay hetero-junctions en los material SEC y, de hecho, no se observa influencia de H en la conductividad eléctrica del polvo de relleno (Figura 9.1). Es de destacar también que en el SEC de referencia la aplicación de un campo magnético externo perpendicular al flujo eléctrico (esto es, perpendicular a la dirección de orientación preferencial de las estructuras columnares de relleno) no ejerce ningún efecto magnetoresistivo [18]. En este caso, la aplicación del campo magnético también polariza los espines electrónicos [213–215], pero no se observan cambios de R con H. Este hecho está en concordancia con la hipótesis de despreciar los efectos de polarización de espines en los sistemas SEC. En base a todas estas consideraciones, el presente modelo supone que φ es independiente de H.

De esta forma, el efecto magnetoresistivo se incorpora a través de la dependencia de x, la separación media entre regiones conductoras, con H. Nos referiremos a este fenómeno como acoplamiento magneto-elástico. Los conceptos detrás de este fenómeno se presentan a continuación. Al aplicar un campo magnético externo, las regiones conductoras dentro de una pseudocadena de relleno se magnetizan, generando una interacción magnética atractiva entre ellas. Esta interacción reduce la distancia x, hasta igualar la fuerza elástica asociada a la compresión de la capa aislante de polímero que separa las regiones conductoras interactuantes. Así, por aplicación de H se obtiene un cambio en la separación entre las regiones conductoras. Matemáticamente, se propone x = x(M), con M la magnetización de las regiones conductoras. En este sentido, la fuerza magnética actúa en forma análoga a un campo de fuerza mecánica. Bossis y colaboradores [35] se refieren a este fenómeno como presión magnética o tensión magnética tratándolo como una tensión mecánica. Luego, consideraremos que la tensión total en una dada dirección (en particular la dirección de orientación preferencial del relleno en el SEC), P, en una muestra sometida a tensión externa mecánica y a un campo magnético externo H tiene dos componentes: la tensión mecánica, P_{mec} , y la tensión magnética, P_{maq} . En estudios de la magnetoresistencia de sistemas SEC, la tensión mecánica en dirección de orientación del relleno, P_{mec} , se mantiene constante en un valor arbitrario, P^{\star} (véase Sección 2.4). Es decir, $P_{mec} = P^{\star} = constante$:

$$P = P_{mec} + P_{mag} = P^* + P_{mag} \tag{9.2}$$

Bajo la aplicación de P^* y en ausencia de P_{mag} , la longitud de la muestra de SEC en la dirección de P^* es referida como L^* . Luego, la subsecuente aplicación de H en dicha dirección produce una magnetización en el relleno M que genera una tensión adicional, que corresponde a la tensión magnética en esa dirección (P_{mag}) . P_{mag} representa el cambio en la tensión total: la tensión sobre la muestra es P^* en ausencia de H y cambia a $P^* + P_{mag}$ cuando se aplica un campo externo H. La aparición de P_{mag} induce un cambio en la longitud macroscópica del sistema en dicha dirección L: L = $L(P_{mag})$. Esa deformación magneto-elástica puede, o no, ser observable a ojo desnudo dependiendo del sistema bajo estudio y las condiciones de contorno impuestas.



Figura 9.2: (a) Muestra macroscópica de matriz polimérica sin relleno de forma prismática rectangular de longitud y_o ubicada entre dos piezas magnetizables de peso despreciable (color rosado). (b) Si se aplica sobre dicho sistema una tensión mecánica arbitraria $P_{mec} = P^*$ el bloque elastomérico reduce su espesor a y^* . (c) Si se magnetizan las piezas de los extremos, se inducirá una tensión magnética P_{mag} . En esta situación la tensión total sobre el bloque polimérico será $P = P^* + P_{mag}$, y su longitud (espesor) se reducirá a $y(P^* + P_{mag})$.

Para fijar ideas, consideremos ahora una muestra macroscópica de matriz polimérica sin relleno de forma prismática rectangular de longitud y_o ubicada entre dos piezas magnetizables de peso despreciable (Figura 9.2–a). Como se describe en la Sección 8.2.2 y, en mayor profundidad, en el Apéndice C, la dependencia de y con la tensión aplicada en dirección longitudinal, P, puede ser parametrizada mediante diferentes modelos: la ley de Hooke (dependencia lineal de y y P), Neo-Hooke (dependencia cuadrática), ley exponencial (Hooke diferencial) y el modelo de Moonley-Rivlin, entre otros. El modelo de Hooke y Neo-Hooke se aplican en el rango de deformaciones relativamente pequeñas (menores a 10%, típicamente) y no ajustan bien las curvas deformación-tensión mecánica de nuestra matriz elastomérica, PDMS. Por esa razón la ley de Hooke y le modelo de Neo-Hooke no son considerados en el presente modelo. El modelo de Mooney-Rivlin requiere un parámetro de ajuste adicional y se utiliza en un intervalo mas extendido de deformaciones (ver, por ejemplo, en el Capítulo 8). De esta forma, se opta por una descripción del comportamiento elástico de la matriz elastomérica (PDMS) mediante la ley diferencial:¹⁶

$$\frac{\mathrm{d}y}{y} = -\frac{\mathrm{d}P}{E} \tag{9.3}$$

donde E es el modulo de Young de la matriz polimérica sin relleno y P la tensión total aplicada.

Supongamos que se aplica sobre dicho sistema una tensión mecánica arbitraria $P_{mec} = P^*$. Sea y^* la longitud del bloque elastomérico bajo dicha tensión (Figura 9.2-b). Si se magnetizan las piezas de los extremos por aplicación de un campo magnético externo arbitrario, se inducirá una fuerza magnética entre dichas piezas. Consecuentemente se ejercerá una tensión adicional arbitraria (de naturaleza magnética) sobre el bloque elastomérico, P_{mag} . De esta forma, la tensión total arbitraria sobre el bloque polimérico será $P = P^* + P_{mag}$, con $y(P^* + P_{mag})$ la longitud del bloque polimérico a esa tensión total (Figura 9.2-c).

Integrando la expresión 9.3 bajo las condiciones de contorno $y^* \equiv y(P = P^* = P_{mec})$, es decir $P_{mag} = 0$, e $y \equiv y(P) \equiv y(P^* + P_{mag})$ resulta:

$$\frac{y}{y^{\star}} = \exp\left(-\frac{P_{mag}}{E}\right) \tag{9.4}$$

Siguiendo el mismo razonamiento que en la Sección 8.2.2, se relacionan P_{mag} y x mediante la suposición de la deformación afín (affine assumption):

$$\frac{x}{x^{\star}} = \frac{y}{y^{\star}} \tag{9.5}$$

donde x^* es la distancia media (microscópica) entre regiones conductoras a magnetización nula. Por lo descrito mas arriba, bajo esta condición, la tensión magnética es nula en x^* . Con lo cual se obtiene: $x^* \equiv x(P_{mec} = P^*, P_{mag} = 0)$.

En resumen, x en la Ec. (8.13) (modelo de Simmons del tuneleo electrónico generalizado) se relaciona con P_{mag} a través de las Ecuaciones (9.4) y (9.5).

 $^{^{16}\}mathrm{El}$ lector encontrará mas detalles de dicha expresión en el Apéndice C y referencias relacionadas.

Por último, queda considerar la dependencia de P_{mag} con H. La fuerza magnética entre dos regiones tridimensionales puede ser aproximadamente considerada como directamente proporcional al producto de los momentos dipolares magnéticos de dichas regiones magnéticas e independiente de la separación entre ambas regiones si la separación entre ellas es muy pequeña comparado con el tamaño medio característico de dichas regiones [42, 216, 217]. Ese es precisamente el caso de los sistemas SECs considerados aquí. En efecto, se ha mostrado en el Capítulo 8 que la separación media entre regiones conductoras, x, está en el orden de unos pocos nanometros mientras que el tamaño medio de dichas regiones es está en el orden de los micrones. Por lo tanto, consideraremos a la fuerza magnética entre las regiones conductoras del SEC como independiente de x y proporcional al producto de los momentos dipolares magnéticos de dichas regiones. Considerando a esas regiones con igual volumen medio y dado que el momento magnético dipolar es proporcional a la magnetización del material de relleno por unidad de volumen, M(H), puede escribirse:¹⁷

$$P_{mag} = \widehat{M}^2(H) \left(\frac{M_s^2}{\Lambda}\right) \tag{9.6}$$

donde Λ es una constante geométrica–morfológica, M_s es la magnetización de saturación del material de relleno y \widehat{M} es la magnetización normalizada del relleno por unidad de volumen ($\widehat{M} = M(H)/M_s$; con $-1 \leq \widehat{M} \leq 1$).

De esta manera, de las Ecuaciones (9.4)–(9.6), se obtiene la dependencia de x con H:

$$x(H) = x^{\star} \exp\left(-\frac{\widehat{M}^2(H)}{K}\right) \tag{9.7}$$

donde $K \equiv \frac{\Lambda E}{M_s^2}$ es una constante ajustable dependiente del sistema SEC bajo estudio. Notar que el parámetro K juega en P_{mag} un rol análogo al

$$\boldsymbol{m}_i = v_i \boldsymbol{M}_i \left(\boldsymbol{H}_{local,i} \right)$$

con $\boldsymbol{H}_{local,i} = \boldsymbol{H} + \sum_{j \neq i} \boldsymbol{H}_{ij}$ y dirección

$$\hat{m{m}}_i = \hat{m{M}}_s = rac{m{H} + \sum_{j
eq i} m{H}_{ij}}{\left|m{H} + \sum_{j
eq i} m{H}_{ij}
ight|}$$

¹⁷Estrictamente, M es función del campo magnético local. El campo magnético local sobre la región conductora *i*-ésima, $H_{local,i}$, es una función del campo magnético externo y del campo magnético inducido por las otras regiones conductoras magnetizadas. Bajo la suposición de superposición lineal, la magnetización de la región conductora *i*-ésima puede expresarse vectorialmente como:

donde H_{ij} es el campo magnético inducido por la región conductora *j*-ésima sobre la región conductora *i*-ésima. El cálculo detallado del campo local requiere cálculos iterativos de elevado costo computacional [42]. En el modelo presentado aquí no se consideran los efectos del campo magnético inducido por el relleno magnetizado.

del módulo de Young en P_{mec} : para un dado P_{mag} , mayores valores de Kimplican menores deformaciones. Cabe resaltar aquí que x toma el valor x^* para H = 0 en el caso de rellenos bajo régimen superparamagnético [pues para dichos rellenos M(H = 0) = 0]. En cambio, si se utiliza un relleno bloqueado magnéticamente, como se verá mas adelante, x toma el valor x^* para $H = \pm H_c$, siendo H_c el campo coercitivo del material de relleno [pues para dichos rellenos $M(H = \pm H_c) = 0$]. La expresión x(H) provista por la Ec. (9.7) es usada en la Ec. (8.13) para predecir la dependencia de R_{tunnel} con H. Dado que los parámetros N, n, R_{E-CR} y R_{CR} se consideran independientes de H en el presente modelo, se obtiene la siguiente expresión para la magnetoresistencia porcentual:

$$MR_{\%}(H) \equiv \left[\frac{R(P^{\star}, H) - R(P^{\star}, H = 0)}{R(P^{\star}, H = 0)}\right] \times 100$$

= $\left[\frac{R_{tunnel}(P^{\star}, H) - R_{tunnel}(P^{\star}, H = 0)}{R_{o}^{\star}}\right] \times 100$ (9.8)

donde $R_o^{\star} \equiv R(P^{\star}, H=0)$

En base a lo desarrollado, resulta evidente que el presente modelo requiere la determinación de la curva de magnetización del material de relleno, M(H), y luego ajustar los resultados experimentales de $MR_{\%}(H)$ para obtener los dos parámetros de ajuste: $(x^*\gamma)$ y K. Los casos de sistemas SEC con rellenos bloqueado magnéticamente (que presentan histéresis magnética) se discuten en forma separada en secciones subsiguientes.

9.3. Resultados y discusión

9.3.1. Comportamiento experimental magnético y magnetoresistivo del material SEC de referencia ($Fe_3O_4[Ag] - PDMS$)

Para materiales bajo el estado superparamagnético las curvas de magnetización normalizadas, $\widehat{M}(H)$, generalmente son descritas adecuadamente mediante la función de Langevin, $\mathcal{L}(H)$ [218]:

$$\widehat{M}(H) = \mathcal{L}(H) = \coth\left(\widehat{H}\right) - 1/\widehat{H}$$
(9.9)

donde el campo magnético reducido se define como $\hat{H} \equiv H/H^{\ddagger}$ y H^{\ddagger} es un campo magnético característico, específico para cada material y temperatura de trabajo.

Para el SEC de referencia, las partículas de relleno (micropartículas de Fe₃O₄[Ag]) siguen el comportamiento dado por la Ec. (9.9), como se muestra en la Figura 9.3. En dicha Figura, la línea continua corresponde al ajuste de $M(H) = \widehat{M}(H) M_s$, usando la Ec. (9.9). A partir de este ajuste se obtienen

134

los parámetros $H^{\ddagger} = (420 \pm 9)$ Oe y $M_s = (71.0 \pm 0.4)$ kA.m⁻¹. Notar que la convergencia de los datos experimentales hacia una dependencia lineal de M con H (en lugar de un *plateau*) para campos magnéticos grandes positivos o negativos indican cierto componente paramagnético, asociado a la plata metálica, que representa una pequeña contribución y no es tomada en cuenta en el presente análisis.



Figura 9.3: Curva de magnetización del relleno $Fe_3O_4[Ag] \ge 25^{\circ}$ C. La línea continua corresponde al ajuste realizado mediante la expresión (9.9).

En los experimentos de magnetoresistencia, la tensión mecánica uniaxial en la dirección de la corriente eléctrica (dirección de orientación preferencial de las pseudo-cadenas) se mantiene siempre fijo en un valor arbitrario ($P^* \approx$ 75 kPa para el SEC de referencia). Cuando se aplica un campo magnético en esa dirección, la resistencia eléctrica del sistema, R, cambia hasta su estabilización, como se muestra en la figura Figura 9.4-b. En esa Figura, la línea continua corresponde al ajuste dado por un proceso de relajación mono-exponencial:

$$MR_{\%}(H,t) = \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)\right] MR_{\%}(H,t=\infty)$$
(9.10)

El tiempo de relajación magnetoresistivo característico observado, τ_R , es dependiente de la magnitud del campo magnético aplicado, tomando típicamente valores cercanos a 3–5 segundos para el SEC de referencia. Los experimentos realizados muestran que el valor de τ_R no es influenciado en forma significativa por factores instrumentales (ver Sección 2.4) sino que, en cambio, parecen ser una propiedad física intrínseca del SEC. Más aún, τ_R es similar al tiempo de relajación elástica característico para dicho SEC, τ_E , asociado a la obtención de una tensión mecánica estable luego de aplicar una dada deformación (ver Figura 9.4-a).



Figura 9.4: (a) Cambio de la tensión mecánica, P_{mec} , luego de la aplicación de una deformación fija (30%) sobre el SEC de referencia. (b) Cambio de la resistencia eléctrica del SEC de referencia, R, luego de la aplicación de un capo magnético externo, H (expresado como cambio en la magnetoresistencia porcentual). En ambos paneles la línea continua corresponde a un proceso de relajación mono-exponencial $S(H,t) = [S(H,t=0) - S(H,t=\infty)] \exp(-t/\tau_S) + S(H,t=\infty) \operatorname{con} S = \operatorname{tensión} \operatorname{mec}$ cánica o $MR_{\%}$

Esta observación está en concordancia con el esquema físico simplificado detrás del modelo aquí descrito: el campo magnético externo induce una tensión mecánica que modifica las dimensiones macro y microscópicas de la muestra (L y x, respectivamente), requiriendo un tiempo del orden de τ_E para lograr la estabilización de propiedades tales como la resistencia eléctrica R (relacionada con x) o las curvas tensión-deformación (relacionadas con L). Así, la similitud experimental entre τ_R y τ_E está en concordancia con ese esquema.

Se registraron los valores estabilizados de R para cada valor de H. La magnetoresistencia porcentual, $MR_{\%}$, definida en la Ec. (9.8), se muestra como función de H en la Figura 9.5. La línea continua en dicha Figura corresponde al ajuste realizado mediante las ecuaciones constitutivas del modelo descrito. La calidad del ajuste es muy buena ($\mathcal{R}^2 = 0.997$). De dicho ajuste se recuperan los valores ($x^*\gamma$) = (9.4±0.7) y $K = 93\pm9$. Dado que el modelo supone que la barrera de potencial asociada al tuneleo electrónico, φ , no es influenciada por H, el valor de γ para sistemas Ag–PDMS recientemente reportado, $\gamma = 10 \text{ nm}^{-1}$ [193] puede ser utilizado como buena estimación. Usando dicho valor, se estima $x^* \approx 0.9 \text{ nm}$.



Figura 9.5: Respuesta magnetoresistiva del SEC Fe₃O₄[Ag]-PDMS 4.2 % v/v. La línea continua corresponde al modelo constitutivo dado por las expresiones (9.1)–(9.9).

La magnitud de la deformación (strain) magnética microscópica máxima alcanzable está dada por $(1 - x/x^*)$ para $\widehat{M}^2 = 1$ (saturación de la magnetización). En nuestro modelo, dicho valor corresponde a $1 - \exp(-1/K)$ [ver Ec. (9.7) con $\widehat{M}^2 = 1$]. Usando el valor recuperado K = 93, se predice una micro-deformación magnética máxima de 1% para el sistema SEC de referencia [para campos magnéticos mucho mayores a $H^{\ddagger} = (420 \pm 9)$ Oe]. Asociado a ésta magnitud, también puede estimarse la tensión magnética máxima (P_{mag}^{max}) para $\widehat{M}^2 = 1$. El valor predicho es $P_{mag}^{max} = E/K$. En particular, para materiales compuestos basados en PDMS se tiene $E \approx 700 - 800$ kPa, dependiendo del grado de entrecruzamiento [18, 219]. Así, para el SEC de referencia se predice $P_{mag}^{max} \approx 7 - 9$ kPa.

El aspecto concerniente a la deformación en el SEC de referencia cuando se aplica P_{mag} se comenta a continuación. Bajo la suposición afín, la deformación microscópica de las capas poliméricas entre regiones conductoras es igual a la deformación macroscópica de la matriz. Una deformación microscópica máxima de 1 % fue calculada (ver párrafo superior), es decir, una matriz polimérica sin relleno debe comprimirse menos de 1 % si se aplica una tensión mecánica de igual magnitud que la tensión magnética máxima. Dado que el módulo de Young del SEC en la dirección de orientación preferencial del relleno (dirección de aplicación de H), E_{\parallel} , es mayor que el módulo de Young de la matriz sin relleno, E, se esperan deformaciones aún menores para el SEC [18, 19, 30, 198]. Por ejemplo, en el SEC de referencia $L^* \sim 1$ mm, por lo que dada las consideraciones arriba mencionadas, una deformación del orden de 10 μ m ocurre a campos magnéticos grandes, la cual no es detectada cuando el SEC se ubica en el porta muestra correspondiente.

9.3.2. Simulaciones de la respuesta magnetoresistiva para SECs en estado superparamagnético

Se ha mostrado que el mecanismo que gobierna la respuesta magnetoresistiva de los sistemas SEC es el tuneleo electrónico entre regiones conductoras de relleno cercanas, asociado a R_{tunnel} . Para ejecutar la simulación de curvas de $R_{tunnel}(H)/R^*$, con R^* definido como $R^* \equiv R_{tunnel}(P_{mec} =$ $P^*, P_{mag} = 0) = R_{tunnel}(P^*, M = 0)$, se realizó un análisis simplificado mediante el modelo de tuneleo electrónico de Simmons en placas conductoras planas paralelas [182]:

$$R_{tunnel}(x) \propto x \exp\left\{\gamma x\right\} \tag{9.11}$$

Si bien es una expresión simplificada, permite capturar la física fundamental del problema. Con ello, el modelo desarrollado provee la siguiente expresión simplificada:

$$\frac{R_{tunnel}}{R^{\star}} = \exp\left\{x^{\star}\gamma\left[\exp\left(-\frac{\widehat{M}^{2}\left(H\right)}{K}\right) - 1\right] - \frac{\widehat{M}^{2}\left(H\right)}{K}\right\}$$
(9.12)

De esta manera, se evaluó el efecto de H^{\ddagger} , $K \ge (x^*\gamma)$ sobre $R_{tunnel}(H)/R^*$ mediante la simulación de curvas usando la Ecuación (9.12) (Figura 9.6). Se observar en la Figura 9.6-*a* que pueden lograse cambios de entre 50 – 100 % en R_{tunnel}/R^* , según el valor de K, para campos moderados $(H/H^{\ddagger} \sim 3)$. Es decir, el modelo presentado predice respuesta magnetoresistiva alta aún a campos moderados (en H = 1000 Oe ya se ven grandes cambios en la Figura 9.6-*a*).

Las simulaciones realizadas muestran que la sensibilidad en la respuesta magnetoresistiva puede ser incrementada de varias maneras:

- (i) Disminuyendo el valor de K, puesto que la sensibilidad al campo externo H decrece al aumentar el valor de K. La disminución de Kcorresponde a mayores magnetizaciones de saturación del relleno M_s (rellenos mas magnetizables inducen mayores P_{mag}) o bien menores E(una matriz más blanda es más fácil de comprimir bajo un dado H). Los valores de K usados para las simulaciones ejecutadas corresponden a M_s en el intervalo 100 - 150 kA.m⁻¹ (fácilmente alcanzable para muchos materiales magnéticos) mientras que los valores de E están asociados a caucho sintético y natural y a resinas epoxídicas [220].
- (*ii*) Incrementando $x^*\gamma$. Esencialmente, el parámetro $x^*\gamma$ actúa como modulador de la sensibilidad magnetoresistiva mediante dos mecanismos.



Figura 9.6: Curvas simuladas de R_{tunnel}/R^* en función de H. (a) Efecto de $K \operatorname{con} H^{\ddagger} = 500$ Oe y $x^*\gamma = 10$. (b) Efecto de $x^*\gamma \operatorname{con} K = 50$ y $H^{\ddagger} = 500$ Oe. (c) Efecto de $H^{\ddagger} \operatorname{con} K = 50$ y $x^*\gamma = 10$.

El primero, asociado al factor x^* , corresponde a la modulación geométrica de dicha respuesta, mientra que el segundo, asociado al factor γ , corresponde a la modulación física (intrínseca del fenómeno de tuneleo electrónico mecánico-cuántico entre regiones conductoras de relleno). De hecho, si $x^* \ll \gamma^{-1}$ (valores pequeños de $x^*\gamma$) la conductividad eléctrica es relativamente elevada (valores pequeños de R) y difícil de modificar por aplicación de un campo magnético externo: el material permanece con elevada conductividad y se predice reducidos efectos magnetoresistivos. Los valores usados en las simulaciones son accesibles experimentalmente cambiando las condiciones de preparación del SEC, modificando la naturaleza química del relleno y/o de la matriz y modificando el valor de P^* .

Las curvas de $R_{tunnel}(H)/R^*$ obtenidas con nuestro modelo muestran un punto de inflexión (ver Figura 9.6), cuya posición puede encontrarse fácilmente en forma numérica. Puede demostrarse con facilidad que dicho punto de inflexión se mueve a valores menores de H para valores mayores de x^* , φ y M_s , y valores menores de E y H^{\ddagger} (esto último se observa claramente en la Figura 9.6-c).

La aplicación de H en la dirección opuesta da origen a una respuesta magnetoresistiva simétrica, *i.e.* $R_{tunnel}(H) = R_{tunnel}(-H)$ (no mostrada). Esto es una consecuencia directa de la simetría del fenómeno de acoplamiento magneto-elástico si el campo externo H es aplicado colinealmente a la dirección de orientación preferencial de las estructuras columnares de relleno.

9.3.3. Extensión del modelo a sistemas con magnetización bloqueada

El modelo puede ser extendido para predecir la respuesta magnetoresistiva de SECs anisotrópicos con estructuras columnares formadas por rellenos en estado magnético bloqueado (es decir, aquellos que exhiben histéresis magnética, *e.g.* ferromagnéticos) mientras no exista adhesión entre el relleno y la matriz (ausencia de efecto Mullins [96–98]).

Como se demostrará mas adelante, usando rellenos magnéticamente bloqueados se predice histéresis en la respuesta magnetoresistiva, consecuencia de la histéresis magnética del relleno, a través de la dependencia de R_{tunnel} con $\widehat{M}(H)$. Por esta razón, el primer paso es simular las curvas de magnetización para rellenos donde la magnetización está bloqueada y luego utilizar dichas curvas para simular la respuesta magnetoresistiva de los SEC formados con estos rellenos en función de H. Pueden utilizarse muchos modelos para describir las curvas de magnetización para estados bloqueados, $\widehat{M}(H)$, como ser el modelo de Jiles-Atherton [221]. Otro modelo ampliamente utilizado como función de ajuste para curvas de magnetización de estados bloqueados es [222-224]:

$$\widehat{M}\left(\widehat{H}\right) = \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left[\left(\widehat{H} + \zeta\right) \tan\left(\frac{\pi\Theta}{2}\right) \right]$$
(9.13)

donde M_r es la magnetización remanente, $\Theta \equiv M_r/M_s$ es la cuadratura de la curva de magnetización, H_c es el campo coercitivo, el campo magnético reducido es $H \equiv H/H_c$ y la magnetización reducida es $M \equiv M/M_s$ (como se definió anteriormente). La Ec. (9.13) supone implícitamente que la respuesta de magnetización característica del relleno corresponde a un estado estacionario. En dicha expresión, $\zeta = -1$ si $\frac{dH}{dt} > 0$ y $\zeta = 1$ si $\frac{dH}{dt} < 0$, es decir, $\zeta = -1(+1)$ corresponde a la curva de magnetización (de-magnetización), respectivamente. La Figura 9.7-a muestra curvas de magnetización simuladas usando la Ecuación (9.13) para diferentes valores de H_c y valores fijos de M_s y Θ , donde la línea continua (punteada) corresponde a $\zeta = -1(+1)$. Esta notación se mantiene para las figuras siguientes. Puede observarse una ampliación de dichas curvas en la Figura 9.7–b. La Figura 9.7–c muestra el efecto de H_c sobre curvas simuladas R_{tunnel}/R^{\star} vs. H para sistemas SEC cuyos rellenos presentan los ciclos de magnetización de la Figura 9.7-a. Todas las curvas $R_{tunnel}(H)/R^{\star}$ convergen asintoticamente al mismo valor $\frac{R_{\infty}}{R^{\star}}$ para $H \to \pm \infty$, el cual, como en el caso de rellenos en estado superparamagnético, depende solamente de M_s , K y del parámetro energético-estructural

 $(x^{\star}\gamma)$, y está dado por:

$$\frac{R_{tunnel}}{R^{\star}} \xrightarrow{H \to \pm \infty} \frac{R_{\infty}}{R^{\star}} = \exp\left\{x^{\star}\gamma\left[\exp\left(-\frac{1}{K}\right) - 1\right] - \frac{1}{K}\right\}$$
(9.14)



Figura 9.7: (a) Ciclos de magnetización simulados usando la Ec. (9.13) con $M_s = 100 \text{ kA.m}^{-1}$, $\Theta = 0.3 \text{ y} H_c = 500,1000 \text{ y} 2000 \text{ Oe.}$ La linea sólida corresponde a la magnetización, dH/dt > 0, y la punteada corresponde a la de-magnetización, dH/dt < 0. (b) Ampliación del panel (a) que claramente muestra que las curvas de M(H) presentan la misma remanencia, pero diferente coercitividad. (c) Efecto de H_c sobre curvas simuladas de R_{tunnel}/R^* como función de H con K = 50, $x^*\gamma = 10$, $M_s = 100 \text{ kA.m}^{-1}$, $\Theta = 0.3 \text{ y}$ $H_c = 500,1000 \text{ y} 2000 \text{ Oe.}$ (d) Ampliación del panel (c) donde las flechas indican los máximos en $H = \pm H_c$.

Por otro lado, notar que mientras los rellenos en estado superparamagnético inducen un decrecimiento monótono de R_{tunnel} con H, el uso de rellenos con magnetización bloqueada induce la presencia de un máximo absoluto en dicha respuesta del SEC en función de H en $\pm H_c$. La Figura 9.7-d ilustra un ampliación de las curvas simuladas $R_{tunnel}(H)/R^*$. Este comportamiento es una consecuencia del hecho que el modelo considera que $P_{mag}(H)$ aumenta con \widehat{M}^2 , por lo que R_{tunnel} es una función creciente de \widehat{M}^2 . Tomar en consideración, por ejemplo, las curvas con $\zeta = -1$ y H > 0 (H es incrementado). En este caso, $\widehat{M}^2 = (M_r/M_s)^2$ y $R_{tunnel}/R^* < 1$ para H = 0. Luego \widehat{M}^2 disminuye de $\widehat{M}^2 = (M_r/M_s)^2$ en H = 0 a $\widehat{M}^2 = 0$ en $H = H_c$, por lo que $R_{tunnel}/R^* \leq 1$ en el intervalo $0 \leq H \leq H_c$. Cuando $H = H_c$, $\widehat{M}^2 = 0$ y $R_{tunnel}/R^* = 1$, el máximo valor. Si ahora H se incrementa por encima de H_c se observa una inversión de la respuesta, ya que \widehat{M}^2 aumenta nuevamente con la consecuente disminución de R_{tunnel}/R^* . Así, el efecto del aumento de H_c es el corrimiento de la posición de la inversión del comportamiento de la respuesta magnetoresistiva.

El efecto de la modificación de Θ en las curvas de magnetización del relleno de ilustra en las Figuras 9.8-a y b. La variación de R_{tunnel}/R^* vs. Hpara esos casos se muestra en los paneles c-d [para valores fijos de K, $(x^*\gamma)$, M_s y H_c]. El incremento de Θ en esas curvas implica el aumento de M_r y, por lo tanto, de $\widehat{M}(H = 0)$. Así, se observa que R_{tunnel}/R^* se vuelve más sensible a H cuando Θ (o M_r) aumenta, es decir, se observa una variación más abrupta de la respuesta magnetoresistiva del SEC [$|d(R_{tunnel}/R^*)/dH|$ aumenta con Θ , excepto en $H = \pm H_c$ donde es nula, como se describió anteriormente]. La respuesta converge al mismo valor, $R_{tunnel}/R^* \approx 0.8$, con $H \to \pm \infty$ puesto que dicho valor no depende de Θ .



Figura 9.8: (a) Ciclos de magnetización simulados usando la Ec. (9.13) con $M_s = 100 \text{ kA.m}^{-1}$, $H_c = 2000 \text{ y} \Theta = 0.1, 0.2 \text{ y} 0.5$. (b) Ampliación del panel (a) que claramente muestra que las curvas de M(H) presentan la misma coercitividad, pero distinta remanencia. (c) Efecto de Θ sobre curvas simuladas de R_{tunnel}/R^* como función de H con K = 50, $x^*\gamma = 10$, $M_s = 100 \text{ kA.m}^{-1}$, $H_c = 2000 \text{ y} \Theta = 0.1, 0.2 \text{ y} 0.5$. (d) Ampliación del panel (c) donde las flechas indican los máximos en $H = \pm H_c$.

La Figura 9.9–*a* muestra el efecto de *K* sobre curvas simuladas R_{tunnel}/R^* en función de *H* para valores fijos de M_s , $x^*\gamma$, Θ , M_r y H_c . La Figura 9.9– *b* corresponde a una ampliación de dichas curvas donde, una vez mas, las flechas indican los máximos en $H = \pm H_c$. En este caso, como se predice a partir de la Ec. (9.14), las curvas presentan diferente convergencia.



Figura 9.9: (a) Efecto de K sobre curvas simuladas de R_{tunnel}/R^* en función de H con $M_s = 100$ kA.m⁻¹, $x^*\gamma = 10$, $\Theta = 0.3$ ($M_r = 30$ kA.m⁻¹) y $H_c = 2000$ Oe. (b) Ampliación del panel (a) donde las flechas indican los máximos en $H = \pm H_c$.

Finalmente, la Figura 9.10-*a* muestra el efecto de $(x^*\gamma)$ en curvas simuladas de R_{tunnel}/R^* en función de *H* con valores fijo de M_s , K, Θ y H_c . La Figura 9.10-*b* muestra una ampliación de las curvas simuladas donde, nuevamente, las flechas indican los máximos en $H = \pm H_c$. Nuevamente, cada curva converge a un valor distinto para grandes H.

Si sólo se considera la curva de magnetización a campos magnéticos positivos, se observan claramente un punto de inflexión y un máximo en $H = H_c$. Tanto el punto de inflexión como el máximo se observan en el reporte recientemente publicado de Pang y colaboradores [44] para compositos preparados con partículas ferromagnéticas de carbonil hierro, polvo de grafito y matriz poliuretánica. A modo de ejemplo basta con observar en dicho trabajo la respuesta magnetoresistiva de los compositos MRP-60 y MRP-80 (con



Figura 9.10: (a) Efecto de $x^*\gamma$ en curvas simuladas R_{tunnel}/R^* en función de H con $M_s = 100 \text{ kA.m}^{-1}$, K = 50, $\Theta = 0.3 (M_r = 30 \text{ kA.m}^{-1})$ y $H_c = 2000$ Oe. (b) Ampliación del panel (a) donde las flechas indican los máximos en $H = \pm H_c$.

contenidos de carbonil hierro de 60% y 80% en peso, respectivamente).

Las simulaciones demuestran que los mayores cambios de resistencia a campos moderados $(H/H_c \approx 1.5 - 2)$ se logran al variar el parámetro K. La principal influencia sobre la M_r está dada por dicho parámetro. Notar que en nuestro modelo, K es el equivalente magnético a E para el caso mecánico. Cuánto menor es K, el sistema tiene mayor respuesta magnetoresistiva, es decir los cambios de conductividad son mayores para un H fijo.

En este Capítulo se caracterizó la respuesta magnetoresistiva del material SEC de referencia y se extendió el formalismo desarrollado en el Capítulo 8 para modelar los resultados experimentales.

El presente modelo toma en cuenta las principales características concernientes a la magnetoresistencia en sistemas SEC y ajusta muy bien los resultados experimentales para el SEC de referencia. El modelo puede ser aplicado para sistemas con rellenos en estado superparamagnético o con estado magnético bloqueado (e.q. ferromagnéticos). Para esa clase de sistemas, el interrogante principal radica en los grandes efectos magnetoresistivos observados. La explicación propuesta por el modelo considera que el tuneleo electrónico entre regiones conductoras de relleno es importante si: (a) la magnetización del relleno (M) es suficientemente elevada para generar una tensión magnética moderada (P_{mag}) , $(b) P_{mag}$ es capaz de inducir una disminución de la distancia microscópica de tuneleo (x), (c) esas distancias no son muy pequeñas en comparación con la distancia característica de tuneleo. Los aspectos (a) y (b) se relacionan con el parámetro K del modelo, el cual se conecta con la capacidad de inducir una tensión magnética a través de los parámetros Λ y M_s , como así también a elasticidad del material deformable por esa tensión (módulo de Young de la matriz, E). El aspecto (c) es característico del tuneleo electrónico: si la distancia de tuneleo es demasiado pequeña, la conductividad eléctrica es relativamente elevada y no puede ser fácilmente modificada por fuerzas externas. El modelo incorpora la física subyacente, el acoplamiento magneto-elástico, utilizando solo dos parámetros: (γx^{\star}) y K. La conjunción de los factores mencionados conlleva a que aún una disminución porcentual de solo 1% en x puede inducir cerca de 10% de cambio en la respuesta magnetoresistiva dependiendo de (γx^*) . mientras que para el mismo (γx^*) , una deformación microscópica cercana a 10% genera un 60% de cambio magnetoresistivo (véase Figura 9.6).

El modelo supone la condición de TEA (Anisotropía Eléctrica Total), es decir, la existencia de conectividad (percolación) sólo en la dirección de aplicación del campo magnético externo. Si la concentración de partículas de relleno se encuentra en un intervalo que asegure dicha condición, no se predicen grandes efectos de la concentración de relleno en la respuesta magnetoresistiva del SEC. En otras palabras, la concentración del relleno juega un rol significativo en la generación de los sistemas SEC con TEA, pero no se predicen grandes efectos de la concentración si la condición de TEA se conserva.

146

Capítulo 10

Conclusiones Generales

Any physical theory is always provisional, in the sense that it is only a hypothesis: you can never prove it. No matter how many times the results of experiments agree with some theory, you can never be sure that the next time the result will not contradict the theory.

Stephen Hawking, A Brief History of Time (1988)

En la presente Tesis se estudiaron diversos aspectos relacionados a la conductividad eléctrica anisotrópica en Compositos Elastoméricos Estructurados (SEC) donde el relleno se distribuye en forma de pseudo-cadenas con una orientación preferencial.

En una primera etapa se exploró la aplicación de esos sistemas SEC en la implementación de dispositivos funcionales. Se logró diseñar, fabricar y caracterizar un prototipo de arreglo sensorial de tensión basado en el SEC PDMS-Fe₃O₄[Ag], implementando electrodos que no alteran la respuesta del material SEC y no deterioran la misma con el uso sucesivo. Las características más importantes del sistema implementado son: (*i*) Capacidad de sensar tensiones mecánicas (y, potencialmente, campos magnéticos sin necesidad de cambiar nada en la instrumentación/transducción); (*ii*) la respuesta es fuertemente anisotrópica, o sea que depende de la dirección en que los campos externos están aplicados sobre el arreglo, (*iii*) la respuesta a dichos estímulos es totalmente reversible. Además, todo el dispositivo presenta elevada flexibilidad, como así también resistencia a la exposición al aire y a diversos solventes orgánicos y soluciones acuosas.

Las características mencionadas nos llevaron en forma natural a explorar las bases físicas que originan dichas propiedades en el SEC. El primer paso fue entonces evaluar el efecto de los parámetros estructurales característicos de los sistemas SEC mencionados sobre la probabilidad de exhibir conductividad eléctrica apreciable únicamente en la dirección de orientación preferencial del relleno (Anisotropía Eléctrica Total, TEA). En este marco, de gran relevancia tecnológica en la implementación de dispositivos como el descrito en el párrafo anterior, se utilizó un abordaje percolativo considerando a las estructuras de relleno como segmentos de rectas, ejecutando computacionalmente técnicas algorítmicas Monte Carlo.

Una de las conclusiones principales del estudio realizado es que resulta necesario introducir anisotropía interna mediante una distribución angular anisotrópica de los objetos percolantes para alcanzar en forma efectiva TEA, en concordancia con las observaciones experimentales. Asimismo, se encontraron condiciones estructurales que aseguran elevadas probabilidades de TEA en la preparación de los sistemas SEC estudiados. En este contexto, se verificó que existe una fuerte dependencia de la probabilidad de obtener TEA con la dispersión angular de las pseudo-cadenas y se mostró que la longitud media de dichos objetos percolantes también juega un rol importante, mientras que la dispersión en la longitud tiene poco efecto. Respecto a la evaluación del efecto del tamaño del sistema percolativo, el modelo descrito muestra que los sistemas estructurados, como los tratados aquí, pueden o no presentar TEA dependiendo del tamaño de la muestra. Cabe mencionar que el criterio geométrico-percolativo encontrado para la TEA es aplicable también a sistemas geométricamente análogos con otros objetos unidimensionales (nanotubos, nanovarillas, nanocables, etc.).

Posteriormente se desarrolló un modelo constitutivo que describe en términos circuitales la respuesta piezoresistiva de materiales SEC bajo la condición de TEA. El modelo desarrollado es de aplicación general para todos los sistemas compuestos con estructura de relleno análoga a los SEC analizados. En la presente Tesis se utilizó el SEC de referencia para realizar una conexión conceptual entre las variables y parámetros teóricos del modelo y sus magnitudes observables experimentalmente. Los resultados obtenidos sugieren que las pseudo-cadenas de relleno presentan múltiples separaciones (fragmentaciones) internas y que el tuneleo electrónico a través de esas separaciones constituye el mecanismo físico modulador de la respuesta piezoresistiva del material. El modelo descrito permite evaluar en forma cuantitativa el efecto de los parámetros microscópicos característicos del sistema SEC en el rango dinámico de su respuesta piezoresistiva. En particular, los cálculos numéricos realizados confirman que al utilizar matrices poliméricas con mayor módulo de Young se extiende el rango dinámico de tensiones mecánicas.

Finalmente, nos propusimos extender el formalismo anterior para brindar una explicación detallada del mecanismo asociado a la respuesta magnetoresistiva de los material SEC anisotrópicos con rellenos conductores óhmicos magnéticamente activos.

El modelo toma en cuenta las principales características microscópicas del sistema y ajusta muy bien los resultados experimentales para el SEC de referencia. Asimismo, se incorpora en términos sencillos la física subyacente: el acoplamiento magneto-elástico. La conjunción de los factores involucrados conlleva a que, aún una disminución muy pequeña en la separación entre regiones conductoras de relleno puede inducir respuestas magnetoresistivas considerables, si la magnetización del relleno es suficientemente elevada.

Queda claro entonces que el modelo basado en la influencia del acoplamiento magneto-elástico sobre la probabilidad de tuneleo electrónico permite predecir la respuesta del material frente tanto a tensiones mecánicas como a campos magnéticos externos. Éste es un resultado central de la Tesis, ya que permite interpretar y racionalizar las respuestas experimentales de los sensores implementados.

Los conceptos adquiridos pretenden ser de utilidad a tecnólogos y experimentalistas en el desarrollo y optimización de materiales compuestos estructurados y dispositivos afines.



Apéndice A

Teoría del Grupo de Renormalización en el Espacio Real

Eleganz sei die Sache der Schuster und Schneider (Debemos dejar la elegancia a los zapateros y sastres)

Ludwig Boltzmann

RESUMEN: Este Apéndice describe brevemente los fundamentos de la Teoría del Grupo de Renormalización en el Espacio Real aplicada a sistemas percolativos.

A.1. Generalidades

En el Capítulo 4 focalizamos nuestro interés en evaluar la dependencia de los parámetros característicos de un sistema percolativo con el tamaño de éste. El marco teórico más abarcativo que puede utilizarse para éste fin se basa en la Teoría del Grupo de Renormalización en el Espacio Real (RSRGT, por sus siglas en inglés), que consta de examinar las cantidades físicas cerca del punto crítico y probablemente sea uno de los métodos mas importantes desarrollados en física teórica de los últimos treinta y cinco años. Kenneth Wilson fué galardonado en 1982 con el Premio Nobel en Física [133, 225–228] por su contribución en el desarrollo del *Método del Grupo de Renormalización*. Si bien en sus comienzos este método fue aplicado en la Termodinámica de las transiciones de fase, es relativamente sencillo introducirlo en el contexto de transiciones de percolación.

Para introducir dicho método, abordaremos su aplicación en la estimación de los parámetros críticos. Consideremos una fotografía de una configuración de un sistema de percolación de sitios generada para una fracción de ocupación $p = p_0 < p_{\infty}$. Si observamos la fotografía desde distancias muy lejanas no podremos distinguir los sitios ocupados de aquellos adyacentes y, por lo tanto, no observaremos los grupos formados por un único sitio. Además, las "ramas" que se desprenden de los *clusters* y los pequeños "puentes" que conectan grandes regiones ocupadas se pierden en dicha visualización. De esta forma, la configuración obtenida a $p_0 < p_{\infty}$ observada en forma distante se comporta como una configuración generada a un valor $p_1 < p_0$. Eventualmente, si seguimos alejándonos de la fotografía, no seremos capaces de distinguir ninguno de los *clusters* y la fotografía parecerá asociada a una configuración generada a una fracción nula de sitios ocupados, es decir p = 0. ¿Qué se observaría si nos alejamos de una fotografía de una configuración generada con $p_0 > p_{\infty}$? Podemos usar el mismo razonamiento para deducir que solo observaríamos pequeñas regiones de sitios desocupados. A medida que nos alejamos de la fotografía, esos espacios se vuelven menos discernibles y la configuración aparentará tener un mayor porcentaje de su área ocupada, es decir, la fotografía parecerá asociada a una configuración generada a un valor de $p = p_1$ mayor que p_0 . Eventualmente, si seguimos alejándonos, la fotografía parecerá asociada a una configuración generada a una fracción de sitios ocupados unitaria, es decir p = 1. En el marco de RSRGT los valores p = 0 y p = 1 se denominan *puntos fijos triviales* [107, 229].

iQué se observaría si repetimos este procedimiento para $p_0 = p_{\infty}$? Como se mencionó en la Sección 4.2.1, en el umbral de percolación se observan las mismas propiedades sin importar cuál es la escala de observación utilizada. Luego, la fotografía parecerá la misma (aunque obviamente mas pequeña) sin importar cuánto nos alejemos de ella. Es ese sentido el valor p_{∞} es especial, y es denominado *punto fijo no trivial* [107, 229].

Consideremos ahora modificar la configuración en una forma que emule el alejarnos de la fotografía. Sea una red cuadrada que particionamos en celdas o bloques cubriendo todo el entramado. Si miramos la red desde una perspectiva tal que los sitios en una celda se combinan para dar un nuevo supersitio o sitio renormalizado, entonces la nueva red tiene la misma simetría que la red original y al reemplazar las celdas por los nuevos sitios se cambia la escala de longitudes -todas las distancias son ahora mas pequeñas en un factor de b, donde b es la dimensión lineal de la celda, es decir que la celda se compone de $b \times b$ sitios-. Entonces, el efecto de la "renomalización" es reemplazar cada grupo de sitios por un sitio renormalizado. ¿Cómo decidimos si el sitio renormalizado está ocupado o no? Dado que deseamos que el sitio renormalizado preserve las características principales del entramado original (su simetría y su conectividad), se considera que el sitio renoralizado está ocupado si el grupo original de sitios presenta percolacion (bajo la regla de percolación elegida). El efecto de efectuar una transformación de renormalización sobre configuraciones típicas de percolación para valores de p por debajo y encima de p_{∞} se muestran en las Figuras A.1 y A.2, respectivamente, bajo la regla de percolación vertical. En ambos casos, el efecto



Figura A.1: Configuración de percolacion de sitio generada a $p = 0.5 < p_{\infty}$. La configuración original fue renormalizada tres veces por transformación de celdas de cuatro sitios en un nuevo super–sitio. El efecto de una transformación adicional generaría un único sitio desocupado.

de las renormalizaciones sucesivas provocan el alejamiento respecto del valor p_{∞} . Podemos ver que para p = 0.7, el efecto de las trasformaciones genera el desplazamiento hacia p = 1. Para p = 0.5, el efecto de las trasformaciones genera el desplazamiento hacia p = 0. Notar que, al tratarse de un sistema percolativo *finito*, no somos capaces de continuar la transformación de renormalización en forma indefinida. El Método del Grupo de Renormalización permite no solo estimar p_{∞} , sino también otros parámetros críticos, como ser el exponente crítico ν .

A continuación se presenta un Método del Grupo de Renormalización para estimar p_{∞} siguiendo la metodología descrita por Reynols y colaboradores [123]. Partamos de la aproximación de que cada celda (conjunto de sitios) es independiente de todas las otras y está caracterizada solamente por la probabilidad p' de que la celda esté ocupada. La transformación de renormalización entre p y p' refleja el hecho que la física básica de la percolación es la conectividad, dado que definimos la ocupación de una celda solo si contiene un conjunto de sitios que percolan en la celda según la regla de percolación elegida. Si los sitios están ocupados con una probabilidad p, entonces la celda estará ocupada con una probabilidad p', donde p' es dada



Figura A.2: Configuración de percolación de sitio generada a $p = 0.7 > p_{\infty}$. La configuración original fue renormalizada tres veces por transformación de celdas de cuatro sitios en un nuevo super-sitio. El efecto de una transformación adicional generaría un único sitio ocupado.

por la transformación de recursión o relación de recursión de la forma

$$\mathbf{p}' = R(\mathbf{p}). \tag{A.1}$$

La cantidad R(p) es la probabilidad total de que los sitios formen un camino percolativo. Para fijar ideas, consideremos la Figura A.3, que muestra las siete configuraciones (verticalmente) percolantes en una celda con b = 2. La probabilidad de que el sitio renormalizado esté ocupado está dada por la suma de las probabilidades de todas las configuraciones percolantes:

$$p' = R(p) = p^4 + 4p^3(1-p) + 2p^2(1-p)^2.$$
 (A.2)

En general, la probabilidad p' de los sitios ocupados renormalizados es diferente a la probabilidad de ocupación p de los sitios originales. Por ejemplo, supongamos que iniciamos con $p = p_0 = 0.5$. Luego de una sola transformación de renormalización, el valor obtenido para p' a partir de (A.2) es $p_1 = p' = R(p_0) = 0.44$. Si repetimos infinitamente esa transformación, llegaremos a p = 0 (uno de los puntos fijos triviales previamente descritos). Para encontrar el valor del umbral de percolación p_{∞} debemos encontrar el valor $p^* = p$ tal que

$$\mathbf{p}^* = R(\mathbf{p}^*) \tag{A.3}$$

De las expresiones (A.2) y (A.3) resulta $p^* \in \{0, 1, 0.61804\}$. Los dos primeros valores corresponden a los puntos fijos triviales, mientras que el tercero



Figura A.3: Las siete configuraciones (verticalmente) percolantes en una celda con b = 2.

corresponde a nuestra estimación del umbral de percolación (que debe ser comparado con el valor $p_{\infty} = 0.59274621(13)$ [109, 230]). La precisión de dicha estimación es bastante buena, considerando la fuerte suposición realizada. Suponer que la ocupación de cada celda es independiente de las otras celdas es correcto para los sitios originales, pero luego de cada renormalización se pierden parte de los caminos percolativos originales y se ganan otros que no estaban presentes en el entramado original. Esta problemática se denomina comúnmente "problema de interfase". Dado que estos efectos superficiales se vuelven menos probables al incrementar el tamaño de celda, una forma de mejorar nuestra estimación es considerar celdas mayores (por ejemplo b = 3).

A continuación se describirá brevemente los resultados analíticos arrojados por la RSRGT respecto al escalado, dejando para el lector interesado la implementación del Método del Grupo de Renormalización para la estimación de otros parámetros críticos [107, 123, 229].

A.2. Escalado de la probabilidad de percolación

La función $\wp_{L,\{\kappa\}}(\mathbf{p})$, que da la probabilidad de que un sistema finito bidimensional de tamaño L y parámetros estructurales $\{\kappa\}$ percole a una ocupación p, surge naturalmente en el contexto de la RSRGT. Aplicando la aproximación del método descrito en la Sección anterior, Reynolds y colaboradores [123] mostraron que $\wp_{\infty,\{\kappa\}}(\mathbf{p}_{\infty}) = \mathbf{p}_{\infty}$, y por lo tanto la cantidad $\wp_{\infty,\{\kappa\}}$ parecía ser no-universal [pues $\mathbf{p}_{\infty} = \mathbf{p}_{\infty}(\{\kappa\})$, dependiente de las características estructurales del sistema percolativo en estudio].

Los estudios acerca de los aspectos universales de la función de probabilidad de percolación fueron iniciados por Langlands y colaboradores [231]. Dicho trabajo trata la probabilidad de percolación de sistemas rectangulares y muestra numéricamente que la probabilidad de percolación en sistemas infinitos a la densidad crítica es una función universal de la relación de aspecto del rectángulo. Cardy [232], inspirado por esos resultados numéricos, derivó una formula analítica para dicha función usando la invarianza conforme de la probabilidad de percolación en sistemas percolativos bidimensionales. Dicha fórmula se encontraba en concordancia con varios resultados asociados a problemas de percolación bidimensional de la Ref. [231]. Posteriormente, Langlands y sus colaboradores generalizaron la fórmula analítica de Cardy para otras formas (por ejemplo, paralelogramos [128]) y encontraron buena concordancia entre la evidencia numérica y las predicciones analíticas confirmando, en particular, la universalidad de la probabilidad de percolación como función de la relación de aspecto también para esas otras formas.

Trabajando en forma independiente, Grassberger [233] encontró que en los sistemas de percolación de sitio en entramados cuadrados bajo la regla de percolación \Re_1 de la Ref. [123] (percolación en una dada dirección, condición de contorno libre en la otra) la evidencia numérica sustenta que $\wp_{\infty,\{\kappa\}}(\mathbf{p}_{\infty}) = 1/2 \neq \mathbf{p}_{\infty}$. En ese trabajo, Grassberger también señala que este valor es consistente con el problema de percolación de enlace, para el cual $\wp_{L,\{\kappa\}}(\mathbf{p}_{\infty}) = 1/2$, para todo L, indicativo de universalidad [234]. La probabilidad de percolación para sistemas de percolacion de sitio fue posteriormente estudiada con mejor precisión numérica por Ziff [111], quién corroboró $\wp_{\scriptscriptstyle L,\{\kappa\}} \left(\mathbf{p}_\infty \right) = 1/2$ y argumentó que, aun cuando éste valor es consistente con la universalidad respecto al problema de percolacion de enlace, el resultado contradice a la RSRGT pues la transformación aproximada basada en RSRGT usada en la Ref. [123] implica que $\wp_{\infty,\{\kappa\}}(\mathbf{p}_{\infty}) = \mathbf{p}_{\infty} \neq 1/2$. En un trabajo posterior llevado a cabo por Hovi y Aharony [138], los autores mostraron que esta aparente no-universalidad de $\wp_{\infty,\{\kappa\}}(\mathbf{p}_{\infty})$ en la Ref. [123] es un artefacto de la aplicación simplificada de la transformación de mono-paramétrica de renomralización y que una correcta aplicación de dicha transformación implica no solo que $\wp_{\infty,\{\kappa\}}(\mathbf{p}_{\infty})$ es universal, sino también que $\wp_{\infty,\{\kappa\}}(\mathbf{p}_{\infty}) = 1/2$, exacto para sistemas cuadrados bajo la regla de percolación \Re_1 .

Motivados por haber identificado la probabilidad de percolación universal como una característica del punto fijo de la transformación de RSRGT, p_{∞} , varios autores [125, 132, 235–237] estudiaron la dependencia de dicha magnitud con el tamaño del sistema (escalado) y con la relación de aspecto. A continuación se describe el formalismo desarrollado para tal fin, aplicado a sistemas percolativos de segmentos de rectas percolantes.

Sea un sistema bidimensional de relación de aspecto $r = L_p/L_n$, donde L_p es la longitud del sistema considerada en la regla de percolación fijada y L_n es la longitud del sistema en la dirección ortogonal a L_p . A su vez, definimos al tamaño normalizado del sistema como $L = \sqrt{L_p L_n}$, que corresponde al tamaño de un sistema cuadrado de igual área. Sean los objetos percolantes segmentos de rectas de longitud unitaria. En el caso de segmentos de rectas de longitud no unitaria, L corresponde al tamaño lineal del sistema medido de forma tal que la longitud de los segmentos de rectas ℓ queda normalizada (pues un sistema de tamaño lineal L' = 1000 y segmentos de rectas de longitud $\ell' = 10$ es completamente equivalente, en términos percolativos, a un sistema de tamaño lineal $L = L'/\ell' = 100$ y segmentos de rectas de longitud unitaria). Cerca del punto crítico (caracterizado por Φ_{∞}) la función de probabilidad de percolación $\wp_{L,r}(\Phi)$ puede escribirse en términos de una función universal de escalado [125, 131, 132]:

$$\wp_{L,r}\left(\Phi\right) = F\left(\hat{x}, \{\hat{y}_i\}, \hat{z}\right). \tag{A.4}$$

Los argumentos de la función universal de escalado F son $\hat{z} = C \ln r$, $\hat{y}_i = B_i \omega_i L^{-\vartheta_i}$ y $\hat{x} = A (\Phi - \Phi_{\infty}) L^{1/\nu}$. Los sombreros indican la universalidad de las variables. A, $\{B_i\}$ y C son los factores métricos no-universales, $\{\omega_i\}$ son las variables irrelevantes del escalado y $\{\vartheta_i\}$ son las correcciones a los exponentes de escalado (i = 1, 2, ...) [125, 132, 235–238]. Utilizando condiciones de contorno libres y considerando dos sistemas complementarios -los segmentos de rectas y el espacio vacío alrededor de ellas- se concluye que los segmentos de rectas percolan en una dirección o bien el espacio vacío percola en la dirección ortogonal a ésta:

$$F(\hat{x}, \{\hat{y}_i\}, \hat{z}) + F(-\hat{x}, \{-\hat{y}_i\}, -\hat{z}) = 1.$$
(A.5)

Derivando respecto a \hat{x}, \hat{y}_i y \hat{z} y evaluando las derivadas en $\hat{x} = \hat{y}_i = \hat{z} = 0$ (es decir a $\Phi = \Phi_{\infty}, L \longrightarrow \infty$ y r = 1), se concluye que $\partial^m F / \partial \hat{x}^j \partial \hat{y}_1^{k_1} \cdots \partial \hat{z}^l|_0 = 0$, para m par. Expandiendo la función de probabilidad de percolación cerca del punto crítico encontramos que:

$$F(\hat{x}, \{\hat{y}_i\}, \hat{z}) = F(0, \{0\}, 0) + f_0(\hat{x}, \hat{z}) + \sum_{i=1}^{\infty} f_i(\hat{x}, \hat{z}) \,\hat{y}_i + \dots, \qquad (A.6)$$

donde las funciones $f_0(\hat{x}, \hat{z})$ y $f_i(\hat{x}, \hat{z})$ están definidas por

$$f_0(\hat{x}, \hat{z}) = \sum_{j,l=0}^{\infty} \frac{1}{j!l!} \frac{\partial^{j+l}F}{\partial \hat{x}^j \partial \hat{z}^l} \Big|_0 \hat{x}^j \hat{z}^l, \text{ para } j+l \text{ impar}$$
(A.7)

у

$$f_i(\hat{x}, \hat{z}) = \sum_{j,l=0}^{\infty} \frac{1}{j!l!} \frac{\partial^{j+l+1}F}{\partial \hat{x}^j \partial \hat{y}_i \partial \hat{z}^l} \Big|_0 \hat{x}^j \hat{z}^l, \text{ para } j+l \text{ par}$$
(A.8)

Dado que la función de distribución de probabilidad de percolación $\Gamma_{L,r}(\Phi) = \partial \varphi_{L,r} / \partial \Phi$ da la distribución de probabilidad de percolación para un sistema de tamaño L, relación de aspecto r y densidad de objetos Φ , podemos definir el momento k-ésimo de dicha distribución:

$$\mu_{k} = \int_{0}^{\infty} (\Phi - \Phi_{\infty})^{k} \frac{\partial \wp_{L,r}}{\partial \Phi} d\Phi$$

= $A^{-k} L^{-k/\nu} \int_{-A\Phi_{\infty}L^{1/\nu}}^{\infty} \hat{x}^{k} \frac{\partial F}{\partial \hat{x}} d\Phi.$ (A.9)

Sustituyendo las Ecuaciones (A.6)-(A.8) en la ecuación (A.9), el momento k-ésimo escala como

$$\mu_k\left(\{\hat{y}_i\}, \hat{z}\right) = L^{-k/\nu}\left(g_0\left(\hat{z}\right) + \sum_{i=1}^{\infty} g_i\left(\hat{z}\right)\hat{y}_i + \cdots\right)$$
(A.10)

donde hemos introducido las funciones generales g. Para k impares, $g_0(\hat{z})$ es una función impar y $g_i(\hat{z})$ son funciones pares de \hat{z} . Para valores de k pares, $g_0(\hat{z})$ es par y $g_i(\hat{z})$ son funciones impares. Por lo tanto, la paridad observada para los pre-factores con respecto a \hat{z} debe ser independiente del tipo de sistema.

De la igualdad (A.10) el comportamiento de escalado de $\langle \Phi \rangle_{L,r}$ puede ser descrito mediante la función de escalado de momento generalizada con coeficientes dependientes de la relación de aspecto r

$$\langle \Phi \rangle_{L,r} = \Phi_{\infty} + L^{-1/\nu} \sum_{i=0}^{\infty} a_i (r) L^{-\vartheta_i}, \qquad (A.11)$$

donde $\{\vartheta_i\}$ son las denominadas correcciones a los coeficientes de escalado, siendo $\vartheta_0 = 0$ [107, 125]. En forma similar, para la varianza $\Delta_{L,r}^2$ introducimos la expansión en serie

$$\Delta_{L,r}^{2} = L^{-2/\nu} \sum_{i=0}^{\infty} b_{i}(r) L^{-\vartheta_{i}}.$$
 (A.12)

De la expresión (A.10) y de la paridad de $g_0(\hat{z})$ y $g_i(\hat{z})$, pueden obtenerse las siguientes expresiones aproximadas para los pre-factores de orden 0 y 1 para $\langle \Phi \rangle_{L,r}$ y $\Delta_{L,r}^2$ cerca de r = 1 (es decir, $\hat{z} = 0$): $a_0(r) \approx a_{0,0} \ln(r) + a_{0,1} \ln^3(r)$, $a_1(r) \approx a_{1,0} + a_{1,1} \ln^2(r)$, $b_0(r) \approx b_{0,0} + b_{1,0} \ln^2(r)$ y $b_1(r) \approx b_{1,0} \ln(r) + b_{1,1} \ln^3(r)$. De esta forma, para sistemas cuadrados (r = 1) de segmentos de rectas percolantes se tienen las siguientes expresiones simples de escalado :

$$\langle \Phi \rangle_{L,r=1} = \Phi_{\infty,r=1} + aL^{-1/\nu - \vartheta} \tag{A.13}$$

у

$$\Delta_{L,r=1} = cL^{-1/\nu} \tag{A.14}$$

con $a \equiv a_{1,0}$ y $c \equiv \sqrt{b_{0,0}}$, según la notación usada en la Sección 4.2.2. Para segmentos de rectas de longitud ℓ , las expresiones anteriores se generalizan como $\langle \Phi \rangle_{L,r=1,\ell} = \Phi_{\infty,r=1,\ell} + a_{\ell}L^{-1/\nu-\vartheta}$ y $\Delta_{L,r=1,\ell} = c_{\ell}L^{-1/\nu}$. Como se describe en la Sección 4.2.2, para sistemas bidimensionales se tiene $\nu =$ 4/3. En particular, para sistemas bidimensionales de segmentos de rectas percolantes de longitud unitaria resulta [125]

$$\vartheta = \begin{cases} 0.83 \pm 0.02, & r = 1\\ 0, & r \neq 1. \end{cases}$$
(A.15)
Apéndice B

Teoría de grafos

Caminante, no hay camino, se hace camino al andar. Proverbios y cantares, Antonio Machado

RESUMEN: Se describe algunas nociones de Teoría de Grafos y su aplicación en problemas de conectividad y percolación.

B.1. Definiciones

En Teoría de Grafos, un grafo es una representación de un conjunto de objetos donde algunos de los objetos están conectados por enlaces. Los objetos interconectados están representados por abstracciones matemáticas llamadas vértices o nodos y los enlaces que conectan algunos pares de vértices son llamados aristas. Típicamente, un grafo se representa diagramáticamente como un conjunto de puntos para los vértices unidos líneas o curvas para las aristas [239–241]. Mas estrictamente, un grafo G es un par ordenado G = (V, E) donde V es un conjunto de vértices o nodos (normalmente finito) y E es un conjunto de aristas o arcos, que relacionan estos nodos. Se llama orden del grafo G, y se denota con |V|, a su número de vértices. El grado de un vértice o nodo es igual al número de arcos E que se encuentran en él.

Un par no ordenado es un conjunto de la forma $\{a, b\}$, de manera que $\{a, b\} = \{b, a\}$. Para los grafos, estos conjuntos pertenecen al conjunto potencia de V de cardinalidad 2, el cual se denota por P(V) = 2. Un grafo no dirigido o grafo propiamente dicho es un grafo G = (V, E) donde: $V \neq \emptyset$ y $E \subseteq \{x \in P(V) : |x| = 2\}$ es un conjunto de pares no ordenados de elementos de V.

Un grafo de intersección es un grafo que representa un patrón de intersecciones de una familia de conjuntos. Formalmente, un grafo de intersección es un grafo no dirigido formado por una familia de conjuntos S_i , $i = 1, 2, \cdots$, generando un vértice v_i por cada conjunto S_i y conectando dos vértices v_i y v_j mediante una arista siempre que dos conjuntos presenten intersección no vacía, es decir

$$E(G) = \left\{ \{v_i, v_j\} \mid S_i \cap S_j \neq \emptyset \right\}$$

Un grafo de intersección suele representarse por una matriz intersección (M) tal que

$$M_{i,j} = M_{j,i} = \begin{cases} 0, \text{si los elementos } i \neq j \text{ se intersectan} \\ 1, \text{ caso contrario.} \end{cases}$$

Por ejemplo, si consideremos un conjunto de N segmentos de rectas percolantes en términos de grafos, S_i = aguja *i*-ésima y $V = \{S_i, i = 1, \dots, N\} = \{v_i\}$ y $E(G) = \{\{v_i, v_j\}|S_i \cap S_j \neq \emptyset\}$. La Figura B.1-*a* muestra la representación de un sistema de 10 segmentos de rectas. Dicho sistema puede ser interpretado en términos de grafos según muestra la Figura B.1-*b* con su matriz intersección asociada (Figura B.1-*c*).

B.2. Estudio de conectividad en grafos

Sea un sistema de bidimensional rectangular segmentos de rectas percolantes. Con lo visto hasta ahora podemos interpretar ese sistema como un grafo. En términos percolativos estamos interesados en evaluar si dos aristas opuestas del sistema están conectadas por un grupo percolante. Para responder a esa interrogante, debe evaluarse la *conectividad* del grafo, para lo cual se han desarrollado numerosos algoritmos. Uno de ellos es la *Búsqueda en profundidad* (DFS, por sus siglas en ingles). DFS es un algoritmo que permite recorrer todos los nodos de un grafo de manera ordenada, pero no uniforme. Su funcionamiento consiste en ir expandiendo todos y cada uno de los nodos que va localizando, de forma recurrente, en un camino concreto. Cuando ya no quedan más nodos que visitar en dicho camino, regresa (*Backtracking*), de modo que repite el mismo proceso con cada uno de las ramas del nodo ya procesado [241]. La Figura B.2 muestra el orden en el que se visitan los nodos en el estudio de conectividad en un grafo pequeño mediante el algoritmo DFS.



Figura B.1: Interpretación de un sistema percolante de segmentos de rectas en términos de grafos. (a) Sistema con 10 segmentos de rectas (N = 10) formado por tres *clusters* de tamaño 5, 3 y 2. (b) Representación del sistema (a) como grafo de intersección G = G(V, E), con $V = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10\}$ y $E(G) = \{\{1, 2\}, \{2, 3\}, \{2, 4\}, \{3, 4\}, \{3, 7\}, \{5, 6\}, \{8, 9\}, \{9, 10\}\}$. (c) Matriz intersección asociada al sistema percolante.



Figura B.2: Orden en el que se visitan los nodos en el estudio de conectividad entre nodos mediante el algoritmo de *Depth First Search*.

Apéndice C

Modelos de elasticidad

The truth is, the Science of Nature has been already too long made only a work of the Brain and the Fancy: It is now high time that it should return to the plainness and soundness of Observations on material and obvious things.

Robert Hooke, Micrographia (1665)

RESUMEN: Este Apéndice describe los modelos de hiperelasticidad utilizados en el Capítulo 8 y 9, a saber: el modelo de Hooke, Hooke diferencial, Neo-Hooke y el modelo de Mooney-Rivlin.

C.1. Modelo de Neo-Hooke

Un material hiperelástico o material elástico de Green [242] es un tipo de material elástico para el cual la ecuación constitutiva que relaciona tensiones (stresses) y deformaciones (strains) puede obtenerse a partir de un potencial elástico o energía elástica de deformación que sea función de estado.

El primero de los modelos constitutivos a describir es el modelo de Neo-Hooke. En lugar de utilizar el formalismo de Cauchy [242], de gran generalidad pero mayor complejidad matemática, a continuación se abordará dicho modelo desde una perspectiva microscópica [243].

Sea un polímero sometido a deformación mecánica cuyas cadenas poliméricas no presentan enredamiento. Se asume *deformación afín* del material: la deformación relativa de cada una de las hebras (cadenas) poliméricas que forman la muestra es la misma que sufre la red total (muestra macroscópica) [ver Figura C.1].



Figura C.1: La deformación afín implica que cada cadena polimérica adquiera la deformación relativa de la muestra microscópica [243].

Sean $L_{j,o}$, j = x, y, z las dimensiones de la muestra en ausencia de deformación. Bajo deformación las elongaciones del material en los tres ejes quedan definidas como $\lambda_j \equiv \frac{L_j}{L_{j,o}}$. Sea R la distancia promedio entre extremos de las cadenas poliméricas. En la Figura C.1 se muestra dicha distancia en forma vectorial. Asumiendo deformación afín, $\lambda_j = \frac{R_j}{R_{j,o}}$.

Sea N la cantidad media de monómeros que forman las cadenas poliméricas y sea b la longitud de los mismos. Bajo el ensamble microcanónico, asumiendo total libertad conformacional en las uniones entre monómeros, la entropía de una cadena con N monómeros y distancia entre extremos \overrightarrow{R} puede calcularse como [243]:

$$S\left(N,\overrightarrow{R}\right) = -\frac{3}{2}k_B\frac{\overrightarrow{R}^2}{Nb^2} + S\left(N,0\right) \tag{C.1}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y

$$S(N,0) \equiv \frac{3}{2} k_B \ln\left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right) + k_B \ln\left[\int_{\mathscr{C}} \Omega\left(N, \overrightarrow{R}\right) \, \mathrm{d}\overrightarrow{R}\right]$$
(C.2)

donde \mathscr{C} es el espacio de configuraciones catenarias. Notar que S(N,0) depende de N pero no de \overrightarrow{R} . De las Ecs. (C.1) y (C.2), con $\overrightarrow{R}^2 = R_x^2 + R_y^2 + R_z^2$,

el cambio entrópico de la cadena i-ésima por efecto de la deformación es

$$\Delta S_{i} \equiv S\left(N, \overrightarrow{R}\right) - S\left(N, \overrightarrow{R}_{o}\right)$$

$$= -\frac{3}{2}k_{B}\frac{R_{x}^{2} + R_{y}^{2} + R_{z}^{2}}{Nb^{2}} + \frac{3}{2}k_{B}\frac{R_{x,o}^{2} + R_{y,o}^{2} + R_{z,o}^{2}}{Nb^{2}}$$

$$= -\frac{3}{2}k_{B}\left[\frac{\left(\lambda_{x}^{2} - 1\right)R_{x}^{2} + \left(\lambda_{y}^{2} - 1\right)R_{y}^{2} + \left(\lambda_{z}^{2} - 1\right)R_{z}^{2}}{Nb^{2}}\right] \qquad (C.3)$$

De esta forma, el cambio de entropía de la muestra compuesta por \boldsymbol{n} cadenas es:

$$\Delta S = \sum_{i=1}^{n} \Delta S_i = -\frac{3}{2} \frac{k_B}{Nb^2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j} \left(\lambda_j^2 - 1\right) \left(R_{j,o}\right)_i^2 \tag{C.4}$$

 $\operatorname{con}\, j = x, y, z.$

Si el sistema está formado por cadenas ideales, puede demostrarse que [243, 244]:

$$\langle R_{j,o}^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (R_{j,o})_i^2 = \frac{Nb^2}{3}$$
 (C.5)

De las Ecs. (C.4) y (C.5):

$$\Delta S = -\frac{nk_B}{2} \left(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3\right) \tag{C.6}$$

Utilizando argumentos muy sencillos puede demostrarse que el cambio de energía libre de una red polimérica ideal está asociado principalmente a cambios entrópicos. Luego, de la Ec. (C.6) resulta:

$$\Delta F \approx -T\Delta S = \frac{nk_BT}{2} \left(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3\right) \tag{C.7}$$

donde T es la temperatura del sistema.

En particular, si el material es incompresible, el volumen se mantiene constante. Así, $V = \prod_j L_j = \prod_j \lambda_j L_{j,o} = \prod_j L_{j,o}$. De aquí, $\prod_j \lambda_j = 1$.

En el trabajo descrito en el Capítulo 8 se muestran experimentos de deformación uniaxial. Tomando arbitrariamente a x como la dirección de deformación, en un material incompresible se tiene $\lambda_x \equiv \lambda$ y $\lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$. Así las cosas, de la Ec. (C.7) se tiene:

$$\Delta F \approx \frac{nk_BT}{T} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) \tag{C.8}$$

Se
a τ la tensión aplicada sobre el material. Para el experimento en cuestión

$$\tau = \tau_x = \left(\frac{\partial\Delta G}{\partial L_x}\right)_{N, L_y, L_z} = \frac{1}{L_{x,o}} \left(\frac{\partial\Delta G}{\partial\lambda}\right) \tag{C.9}$$

Se
a $A=L_yL_z$ el área de la muestra sobre la cual se aplica dicha tensión. Así las cosas, la tensión verda
dera está dada por

$$\sigma = \frac{\tau_x}{A} = \frac{nk_BT}{V} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \tag{C.10}$$

Considerando la tensión convencional o ingenieril (P) positiva en la compresión resulta

$$P = 2C_1^{N-H} \left(\frac{1}{\lambda^2} - \lambda\right) \tag{C.11}$$

con $C_1^{N-H} \equiv \frac{nk_BT}{2V}$, que corresponde a la Ec. (8.15).

C.2. Modelo de Hooke

Un modelo mucho más sencillo (y de aplicación más limitada, sólo para el caso de deformaciones pequeñas) es el modelo de Hooke.

Consideremos que se toma un bloque prismático rectangular de un material elástico de longitud $L_x = L_o$, ancho L_y y altura L_z . Si se comprime el material en la dirección longitudinal aplicando una fuerza F_x , entonces la longitud del bloque se disminuirá en una cantidad ΔL_x . Supondremos que el cambio en la longitud es pequeño respecto a L_o . Para un gran número de materiales, los experimentos muestran que para deformaciones suficientemente pequeñas la fuerza es proporcional a la deformación

1

$$F_x \propto \Delta L_x$$
 (C.12)

La deformación ΔL_x del bloque depende también de su longitud. Podemos comprender cómo mediante el siguiente argumento. Si pegamos dos bloques idénticos por sus extremos y los comprimimos, la mismas fuerzas actúan en cada bloque, por lo que cada uno sufrirá una deformación ΔL_x . Por lo tanto, la deformación de un bloque de longitud $2L_o$ deberá ser dos veces mayor que la de un bloque con igual área transversal, pero longitud L_o . Para obtener un número mas característico del material, y menos dependiente de la forma particular del mismo, elegimos utilizar el cociente $\Delta L_x/L_o$, proporcional a la fuerza aplicada, pero independiente de L_o .

$$F_x \propto \frac{\Delta L_x}{L_o}$$
 (C.13)

La fuerza F_x también depende del área transversal del bloque. Supongamos que pegamos dos bloques idénticos por una de las caras laterales. Bajo esta configuración, para lograr una dada deformación ΔL_x deberemos aplicar una fuerza $2F_x$. Así, la fuerza necesaria para deformar un bloque una cierta cantidad ΔL_x debe ser proporcional al área transversal del bloque, A. Para obtener una expresión en la cual el coeficiente de proporcionalidad entre la fuerza aplicada es independiente de las dimensiones del bloque se escribe

$$F_x = -E_o A \frac{\Delta L_x}{L_o} \tag{C.14}$$

o bien, re-escribiéndola en términos de la tensión aplicada $P = \frac{F_x}{A}$

$$P = -E_o \frac{\Delta L_x}{L_o} = -E_o \epsilon \tag{C.15}$$

donde E_o es el denominado módulo de Young del material. Esta expresión es conocida como la ley de Hooke o modelo de Hooke [191].

Retomando el modelo de Neo–Hooke, en la región de elongaciones cercanas a la unidad (deformaciones pequeñas), considerando que la elongación y el strain satisfacen $\lambda = 1 + \epsilon$, de la Ec. C.11 resulta $P \approx -6C_1^{N-H}\epsilon$.¹⁸ Así, para deformaciones pequeñas, se recupera la linealidad hookena con el módulo de Young del material dado por $E_o = 6C_1^{N-H}$.

C.3. Modelo de Hooke diferencial

Un modelo alternativo para describir el comportamiento elástico de ciertos materiales es el de *Hooke diferencial*, utilizado por nuestro grupo en numerosos trabajos previos para el modelado satisfactorio de sistemas SEC con rellenos de variada naturaleza, como ser cobaltitas [19], cobaltitas dopadas con samario [30] y magnetita [18], como así también compositos elastoméricos isotrópicos con relleno de grafito [31].

Básicamente dicho modelo consiste en asumir que el comportamiento elástico del material está dado por la ley exponencial:

$$\frac{\mathrm{d}L_x}{L_x} = -\frac{\mathrm{d}P}{E_o} \tag{C.16}$$

donde E_o es nuevamente el módulo de Young del material en cuestión. Bajo la condición de contorno $L_x(P=0) \equiv L_o$, integrando resulta:

$$\frac{L_x}{L_o} = \exp\left(-\frac{P}{E_o}\right) \tag{C.17}$$

Se deja como ejercicio para el lector interesado demostrar que esta expresión también permite recuperar la ley de Hooke para deformaciones pequeñas.

La evidencia muestra que este modelo resulta efectivo para la descripción elástica de los sistemas estudiados en un amplio rango de tensiones mecánicas, con excepción de la región de deformaciones pequeñas [18, 19, 24, 30, 31, 77].

¹⁸En efecto, escribiendo el factor $f(\lambda) = \frac{1}{\lambda^2} - \lambda$ como polinomio de Taylor en torno a $\epsilon = 0$ se tiene $f(\lambda) \approx -6\epsilon + 3\epsilon^2 - \epsilon^3 + \mathcal{O}(\epsilon^4)$. Para deformaciones pequeñas tomamos aproximación de primer orden, recuperándose el resultado enunciado.

C.4. Modelo de Mooney–Rivlin (M–R)

Muchos materiales son modelados en forma adecuada mediante las descripciones anteriormente mencionadas. Para deformaciones grandes, debe recurrirse a modelos de orden mayor. Uno de los mas utilizados es el modelo de Mooney-Rivlin, propuesto inicialmente por Melvin Mooney en el año 1940 [245] y reformulado en términos de *invariantes algebraicos* por Ronald Rivlin en el año 1948 [246]. Esos invariantes (también llamados *invariantes de deformación*, strain invariants) están definidos como:¹⁹

$$I_1 \equiv \sum_j \lambda_j^2 \tag{C.18a}$$

$$I_2 \equiv \sum_{j \neq k} \lambda_j^2 \lambda_k^2 \tag{C.18b}$$

$$I_3 \equiv \prod_j \lambda_j^2 \tag{C.18c}$$

con j, k = x, y, z. Notar que I_3 es el cuadrado del cambio relativo de volumen, $I_3 = \left(\frac{V}{V_o}\right)^2$, y toma valor unitario para un solido incompresible.

Nuevamente, se realizará una descripción simplificada del modelo, sin utilizar el formalismo del tensor de Cauchy.

Valiéndolos del modelo de Neo-Hook (N–H), se escribe la densidad de energía libre, $\Upsilon \equiv \frac{\Delta F}{V}$, como serie de potencia tomando la diferencia entre los invariantes y sus valores en la muestra no deformada:

$$\Upsilon = C_0 + C_1 (I_1 - 3) + C_2 (I_2 - 3) + C_3 (I_3 - 1) + \cdots$$
 (C.19)

Notar que el segundo termino corresponde a la descripción neo-hookeana dada en la Ec. (C.10). El cuarto término se anula en sólidos incompresibles, mientras que el tercer término es el primero de la serie asociado a desviaciones respecto a la descripción neo-hookeana clásica.

Considerando deformaciones uniaxiales, y truncando la serie en el cuarto término, la tensión verdadera toma la expresión

$$\sigma = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}\right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \tag{C.20}$$

Así las cosas, considerando la tensión convencional o ingenieril (P) positiva en la compresión resulta

$$P = \left(2C_1^{M-R} + \frac{2C_2^{M-R}}{\lambda}\right) \left(\frac{1}{\lambda^2} - \lambda\right) \tag{C.21}$$

 $^{^{19}{\}rm Se}$ denominan invariantes pues su valor es independiente de la elección del sistema de coordenadas.

Bibliografía

No escribas bajo el imperio de la emoción. Déjala morir y evócala luego. Si eres capaz entonces de revivirla tal cual fue, has llegado en arte a la mitad del camino.

Horacio Quiroga, Decálogo del perfecto cuentista, 1927

- [1] D. Askeland y P. Phulé, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Thomson, 2004.
- [2] J. Shackelford y A. Gordo, Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros. Fuera de colección Out of series, Pearson Educación, 2010.
- [3] J. Bai, Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Elsevier Science, 2013.
- [4] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, y K. W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review", *Composites science and technology*, vol. 61, no. 9, pp. 1189–1224, 2001.
- [5] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, y Y. K. Gun'ko, "Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube– polymer composites", *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, 2006.
- [6] A. Peigney, E. Flahaut, C. Laurent, F. Chastel, y A. Rousset, "Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion", *Chemical Physics Letters*, vol. 352, no. 1, pp. 20–25, 2002.
- [7] C. Kocabas, M. A. Meitl, A. Gaur, M. Shim, y J. Rogers, "Aligned arrays of single-walled carbon nanotubes generated from random networks by orientationally selective laser ablation", *Nano Letters*, vol. 4, no. 12, pp. 2421–2426, 2004.

- [8] E. T. Thostenson, Z. Ren, y T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review", *Composites science and technology*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, 2001.
- [9] H. Peng y X. Sun, "Highly aligned carbon nanotube/polymer composites with much improved electrical conductivities", *Chemical Physics Letters*, vol. 471, no. 1, pp. 103–105, 2009.
- [10] R. Haggenmueller, H. Gommans, A. Rinzler, J. E. Fischer, y K. Winey, "Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods", *Chemical physics letters*, vol. 330, no. 3, pp. 219–225, 2000.
- [11] K. Raj, B. Moskowitz, y R. Casciari, "Advances in ferrofluid technology", Journal of magnetism and magnetic materials, vol. 149, no. 1, pp. 174–180, 1995.
- [12] J. S. Andreu, J. Camacho, y J. Faraudo, "Aggregation of superparamagnetic colloids in magnetic fields: the quest for the equilibrium state", *Soft Matter*, vol. 7, no. 6, pp. 2336–2339, 2011.
- [13] P. S. Stephen, "Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles", Nov. 2 1965. US Patent 3,215,572.
- [14] C. Scherer y A. M. Figueiredo Neto, "Ferrofluids: properties and applications", *Brazilian Journal of Physics*, vol. 35, no. 3A, pp. 718–727, 2005.
- [15] C. Rinaldi, A. Chaves, S. Elborai, X. T. He, y M. Zahn, "Magnetic fluid rheology and flows", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 10, no. 3, pp. 141–157, 2005.
- [16] M. M. Ruiz, C. M. Marchi, O. E. Perez, G. E. Jorge, M. Fascio, N. D' Accorso, y R. Martín Negri, "Structured elastomeric submillimeter films displaying magneto and piezo resistivity", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 53, no. 8, pp. 574–586, 2015.
- [17] M. M. Ruiz, Materiales magneto-elásticos basados en compositos de nanocompuestos magnéticos: síntesis, caracterización y aplicación al desarrollo de sensores. Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2016.
- [18] J. L. Mietta, M. M. Ruiz, P. S. Antonel, O. E. Perez, A. Butera, G. Jorge, y R. M. Negri, "Anisotropic magnetoresistance and piezoresistivity in structured Fe₃O₄-silver particles in PDMS elastomers at room temperature", *Langmuir*, vol. 28, no. 17, pp. 6985–6996, 2012.

- [19] P. S. Antonel, G. Jorge, O. E. Perez, A. Butera, A. G. Leyva, y R. M. Negri, "Magnetic and elastic properties of CoFe₂O₄polydimethylsiloxane magnetically oriented elastomer nanocomposites", *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 4, p. 043920, 2011.
- [20] J. Yan, T. Wei, B. Shao, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, y F. Wei, "Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance", *Carbon*, vol. 48, no. 2, pp. 487–493, 2010.
- [21] D.-W. Wang, F. Li, J. Zhao, W. Ren, Z.-G. Chen, J. Tan, Z.-S. Wu, I. Gentle, G. Q. Lu, y H.-M. Cheng, "Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode", Acs Nano, vol. 3, no. 7, pp. 1745– 1752, 2009.
- [22] M. P. Gupta, A. Behnam, F. Lian, D. Estrada, E. Pop, y S. Kumar, "High field breakdown characteristics of carbon nanotube thin film transistors", *Nanotechnology*, vol. 24, no. 40, p. 405204, 2013.
- [23] X. Zeng, X. Xu, P. M. Shenai, E. Kovalev, C. Baudot, N. Mathews, y Y. Zhao, "Characteristics of the electrical percolation in carbon nanotubes/polymer nanocomposites", *The Journal of Physical Chemistry* C, vol. 115, no. 44, pp. 21685–21690, 2011.
- [24] J. L. Mietta, G. Jorge, O. E. Perez, T. Maeder, y R. M. Negri, "Superparamagnetic anisotropic elastomer connectors exhibiting reversible magneto-piezoresistivity", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 192, pp. 34–41, 2013.
- [25] E. Snow, P. Campbell, M. Ancona, y J. Novak, "High-mobility carbonnanotube thin-film transistors on a polymeric substrate", *Applied Phy*sics Letters, vol. 86, no. 3, p. 033105, 2005.
- [26] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, y A. Zettl, "Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes", *Science*, vol. 287, no. 5459, pp. 1801–1804, 2000.
- [27] M. L. Hammock, A. Chortos, B. C.-K. Tee, J. B.-H. Tok, y Z. Bao,
 "25th anniversary article: The evolution of electronic skin (E-Skin): A brief history, design considerations, and recent progress", *Advanced Materials*, vol. 25, no. 42, pp. 5997–6038, 2013.
- [28] J. Hicks, A. Behnam, y A. Ural, "Resistivity in percolation networks of one-dimensional elements with a length distribution", *Physical Review* E, vol. 79, no. 1, p. 012102, 2009.

- [29] A. Du Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, y M. Chhowalla, "Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells", *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 20, p. 203511, 2005.
- [30] M. M. Ruiz, J. L. Mietta, P. S. Antonel, O. E. Pérez, R. M. Negri, y G. Jorge, "Structural and magnetic properties of Fe_{2-x}CoSm_xO₄ nanoparticles and Fe_{2-x}CoSm_xO₄-PDMS magnetoelastomers as a function of Sm content", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 327, pp. 11–19, 2013.
- [31] R. M. Negri, S. D. Rodriguez, D. L. Bernik, F. V. Molina, A. Pilosof, y O. Perez, "A model for the dependence of the electrical conductance with the applied stress in insulating-conducting composites", *Journal* of Applied Physics, vol. 107, no. 11, p. 113703, 2010.
- [32] J. E. Martin, R. A. Anderson, J. Odinek, D. Adolf, y J. Williamson, "Controlling percolation in field-structured particle composites: Observations of giant thermoresistance, piezoresistance, and chemiresistance", *Physical Review B*, vol. 67, no. 9, p. 094207, 2003.
- [33] N. Kchit y G. Bossis, "Piezoresistivity of magnetorheological elastomers", Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 20, no. 20, p. 204136, 2008.
- [34] N. Kchit y G. Bossis, "Electrical resistivity mechanism in magnetorheological elastomer", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 10, p. 105505, 2009.
- [35] N. Kchit, P. Lancon, y G. Bossis, "Thermoresistance and giant magnetoresistance of magnetorheological elastomers", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 10, p. 105506, 2009.
- [36] E. Coquelle y G. Bossis, "Magnetostriction and piezoresistivity in elastomers filled with magnetic particles", *Journal of Advanced Science*, vol. 17, no. 1/2, pp. 132–138, 2005.
- [37] A. Boczkowska y S. Awietjan, Microstructure and properties of magnetorheological elastomers. INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [38] X. Zhu, Y. Meng, y Y. Tian, "Nonlinear pressure-dependent conductivity of magnetorheological elastomers", *Smart Materials and Structu*res, vol. 19, no. 11, p. 117001, 2010.
- [39] J. Fernández-Toledano, J. Ruiz-López, R. Hidalgo-Álvarez, y J. de Vicente, "Simulations of polydisperse magnetorheological fluids: A structural and kinetic investigation", *Journal of Rheology (1978-present)*, vol. 59, no. 2, pp. 475–498, 2015.

- [40] T. Liu, X. Gong, Y. Xu, y S. Xuan, "Magneto-induced stress enhancing effect in a colloidal suspension of paramagnetic and superparamagnetic particles dispersed in a ferrofluid medium", *Soft matter*, vol. 10, no. 6, pp. 813–818, 2014.
- [41] J. Faraudo, J. S. Andreu, y J. Camacho, "Understanding diluted dispersions of superparamagnetic particles under strong magnetic fields: a review of concepts, theory and simulations", *Soft Matter*, vol. 9, no. 29, pp. 6654–6664, 2013.
- [42] T. Liu, X. Gong, Y. Xu, S. Xuan, y W. Jiang, "Simulation of magnetoinduced rearrangeable microstructures of magnetorheological plastomers", *Soft Matter*, vol. 9, no. 42, pp. 10069–10080, 2013.
- [43] Y. Xu, X. Gong, T. Liu, y S. Xuan, "Magneto-induced microstructure characterization of magnetorheological plastomers using impedance spectroscopy", *Soft Matter*, vol. 9, no. 32, pp. 7701–7709, 2013.
- [44] H. Pang, S. Xuan, T. Liu, y X. Gong, "Magnetic field dependent electroconductivity of the graphite doped magnetorheological plastomers", *Soft matter*, vol. 11, no. 34, pp. 6893–6902, 2015.
- [45] S. Xuan, Y. Xu, T. Liu, y X. Gong, "Recent progress on the magnetorheological plastomers", *International Journal of Smart and Nano Materials*, vol. 6, no. 2, pp. 135–148, 2015.
- [46] S. Odenbach, "Microstructure and rheology of magnetic hybrid materials", Archive of Applied Mechanics, pp. 1–11, 2016.
- [47] D. Günther, D. Y. Borin, S. Günther, y S. Odenbach, "X-ray microtomographic characterization of field-structured magnetorheological elastomers", *Smart Materials and Structures*, vol. 21, no. 1, p. 015005, 2012.
- [48] T. Gundermann y S. Odenbach, "Investigation of the motion of particles in magnetorheological elastomers by X-μCT", Smart Materials and Structures, vol. 23, no. 10, p. 105013, 2014.
- [49] T. Gundermann, S. Günther, D. Borin, y S. Odenbach, "A comparison between micro-and macro-structure of magnetoactive composites", in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 412, p. 012027, IOP Publishing, 2013.
- [50] T. Borbáth, S. Günther, D. Y. Borin, T. Gundermann, y S. Odenbach, "X-μCT analysis of magnetic field-induced phase transitions in magnetorheological elastomers", *Smart Materials and Structures*, vol. 21, no. 10, p. 105018, 2012.

- [51] B. A. Hollenberg, C. D. Richards, R. Richards, D. F. Bahr, y D. M. Rector, "A MEMS fabricated flexible electrode array for recording surface field potentials", *Journal of neuroscience methods*, vol. 153, no. 1, pp. 147–153, 2006.
- [52] W. Jacobi, "Contact device for electrically connecting a printed circuit board with a liquid crystal display", Feb. 9 1999. US Patent 5,868,582.
- [53] Y. Wang, L. Zhang, Y. Fan, D. Jiang, y L. An, "Stress-dependent piezoresistivity of tunneling-percolation systems", *Journal of materials science*, vol. 44, no. 11, pp. 2814–2819, 2009.
- [54] B. M. Lee, K. J. Loh, A. R. Burton, y B. R. Loyola, "Modeling the electromechanical and strain response of carbon nanotube-based nanocomposites", in SPIE Smart Structures and Materials+ Nondestructive Evaluation and Health Monitoring, pp. 906117–906117, International Society for Optics and Photonics, 2014.
- [55] C. Cattin y P. Hubert, "Piezoresistance in polymer nanocomposites with high aspect ratio particles", ACS applied materials & interfaces, vol. 6, no. 3, pp. 1804–1811, 2014.
- [56] R. Rahman y P. Servati, "Effects of inter-tube distance and alignment on tunnelling resistance and strain sensitivity of nanotube/polymer composite films", *Nanotechnology*, vol. 23, no. 5, p. 055703, 2012.
- [57] M. Amjadi, A. Pichitpajongkit, S. Ryu, y I. Park, "Piezoresistivity of Ag NWs-PDMS nanocomposite", in *Micro Electro Mechanical Systems* (*MEMS*), 2014 IEEE 27th International Conference on, pp. 785–788, IEEE, 2014.
- [58] M. K. Abyaneh y S. K. Kulkarni, "Giant piezoresistive response in zincpolydimethylsiloxane composites under uniaxial pressure", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 13, p. 135405, 2008.
- [59] S. Stassi, G. Canavese, F. Cosiansi, R. Gazia, C. Fallauto, S. Corbellini, M. Pirola, y M. Cocuzza, "Smart piezoresistive tunnelling composite for flexible robotic sensing skin", *Smart Materials and Structures*, vol. 22, no. 12, p. 125039, 2013.
- [60] R. Xu, Y. Lu, C. Jiang, J. Chen, P. Mao, G. Gao, L. Zhang, y S. Wu, "Facile fabrication of three-dimensional graphene foam/poly (dimethylsiloxane) composites and their potential application as strain sensor", *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 16, pp. 13455–13460, 2014.

- [61] T. Maeder, "Review of Bi₂O₃ based glasses for electronics and related applications", *International Materials Reviews*, vol. 58, no. 1, pp. 3–40, 2013.
- [62] S. Vionnet-Menot, C. Grimaldi, T. Maeder, P. Ryser, y S. Strässler, "Study of electrical properties of piezoresistive pastes and determination of the electrical transport", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 12, pp. 2129–2132, 2005.
- [63] F. Du, J. E. Fischer, y K. I. Winey, "Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites", *Physical Review B*, vol. 72, no. 12, p. 121404, 2005.
- [64] S. I. White, B. A. DiDonna, M. Mu, T. C. Lubensky, y K. I. Winey, "Simulations and electrical conductivity of percolated networks of finite rods with various degrees of axial alignment", *Physical Review B*, vol. 79, no. 2, p. 024301, 2009.
- [65] S. Mertens y C. Moore, "Continuum percolation thresholds in two dimensions", Phys. Rev. E, vol. 86, p. 061109, Dec 2012.
- [66] I. Bica, E. M. Anitas, M. Bunoiu, B. Vatzulik, y I. Juganaru, "Hybrid magnetorheological elastomer: influence of magnetic field and compression pressure on its electrical conductivity", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 6, pp. 3994–3999, 2014.
- [67] Z. J. Zhang, X. Y. Chen, B. N. Wang, y C. W. Shi, "Hydrothermal synthesis and self-assembly of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles with the magnetic and electrochemical properties", *Journal of crystal growth*, vol. 310, no. 24, pp. 5453–5457, 2008.
- [68] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, y R. N. Muller, "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications", *Chemical reviews*, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2110, 2008.
- [69] Z. Liu, X. Wang, K. Yao, G. Du, Q. Lu, Z. Ding, J. Tao, Q. Ning, X. Luo, y D. Tian, "Synthesis of magnetite nanoparticles in W/O microemulsion", *Journal of materials science*, vol. 39, no. 7, pp. 2633– 2636, 2004.
- [70] D.-B. Shieh, F.-Y. Cheng, C.-H. Su, C.-S. Yeh, M.-T. Wu, Y.-N. Wu, C.-Y. Tsai, C.-L. Wu, D.-H. Chen, y C.-H. Chou, "Aqueous dispersions of magnetite nanoparticles with NH₃⁺ surfaces for magnetic manipulations of biomolecules and MRI contrast agents", *Biomaterials*, vol. 26, no. 34, pp. 7183–7191, 2005.

- [71] E. H. Kim, H. S. Lee, B. K. Kwak, y B.-K. Kim, "Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 289, pp. 328–330, 2005.
- [72] J.-H. Wu, S. P. Ko, H.-L. Liu, S. Kim, J.-S. Ju, y Y. K. Kim, "Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties", *Materials Letters*, vol. 61, no. 14, pp. 3124–3129, 2007.
- [73] A. Butera, N. Álvarez, G. Jorge, M. Ruiz, J. Mietta, y R. Negri, "Microwave response of anisotropic magnetorheological elastomers: Model and experiments", *Physical Review B*, vol. 86, no. 14, p. 144424, 2012.
- [74] M. Godoy, A. Moreno, G. Jorge, H. Ferrari, P. Antonel, J. Mietta, M. Ruiz, R. Negri, M. Pettinari, y V. Bekeris, "Micrometric periodic assembly of magnetotactic bacteria and magnetic nanoparticles using audio tapes", *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 4, p. 044905, 2012.
- [75] P. S. Antonel, C. L. Oliveira, G. A. Jorge, O. E. Perez, A. G. Leyva, y R. M. Negri, "Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanotubes, nanorods and nanowires. Formation of magnetic structured elastomers by magnetic field-induced alignment of CoFe₂O₄ nanorods", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 17, no. 7, pp. 1–14, 2015.
- [76] P. Antonel, R. Negri, A. Leyva, y G. Jorge, "Anisotropy and relaxation processes of uniaxially oriented CoFe₂O₄ nanoparticles dispersed in PDMS", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, no. 16, pp. 3165–3167, 2012.
- [77] R. A. Landa, P. S. Antonel, M. M. Ruiz, O. E. Perez, A. Butera, G. Jorge, C. L. Oliveira, y R. M. Negri, "Magnetic and elastic anisotropy in magnetorheological elastomers using nickel-based nanoparticles and nanochains", *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 21, p. 213912, 2013.
- [78] L. M. S. Medina, G. A. Jorge, y R. M. Negri, "Structural, dielectric and magnetic properties of Bi_{1-x}Y_xFeO₃ obtained by acid-base coprecipitation", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 592, pp. 306– 312, 2014.
- [79] M. Garza-Navarro, A. Torres-Castro, V. González, U. Ortiz, y E. De la Rosa, "Magnetite and magnetite/silver core/shell nanoparticles with diluted magnet-like behavior", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, no. 1, pp. 99–104, 2010.

- [80] M. Mandal, S. Kundu, S. K. Ghosh, S. Panigrahi, T. K. Sau, S. Yusuf, y T. Pal, "Magnetite nanoparticles with tunable gold or silver shell", *Journal of colloid and interface science*, vol. 286, no. 1, pp. 187–194, 2005.
- [81] E. Iglesias-Silva, J. Rivas, L. L. Isidro, y M. López-Quintela, "Synthesis of silver-coated magnetite nanoparticles", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, no. 8, pp. 829–831, 2007.
- [82] Y. Yin, Z.-Y. Li, Z. Zhong, B. Gates, Y. Xia, y S. Venkateswaran, "Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the tollens process", J. Mater. Chem., vol. 12, no. 3, pp. 522–527, 2002.
- [83] N. Auner y J. Weis, Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materials. John Wiley & Sons, 2008.
- [84] K. Efimenko, W. E. Wallace, y J. Genzer, "Surface modification of sylgard-184 poly (dimethyl siloxane) networks by ultraviolet and ultraviolet/ozone treatment", *Journal of colloid and interface science*, vol. 254, no. 2, pp. 306-315, 2002.
- [85] M. Eita, R. El Sayed, y M. Muhammed, "Optical properties of thin films of zinc oxide quantum dots and polydimethylsiloxane: UVblocking and the effect of cross-linking", *Journal of colloid and interface science*, vol. 387, no. 1, pp. 135–140, 2012.
- [86] d. A. Esteves, J. Brokken-Zijp, J. Laven, H. Huinink, N. Reuvers, M. Van, y G. De With, "Influence of cross-linker concentration on the cross-linking of PDMS and the network structures formed", *Polymer*, vol. 50, no. 16, pp. 3955–3966, 2009.
- [87] J. Montes, F. Cuevas, J. Cintas, y P. Urban, "Electrical conductivity of metal powders under pressure", *Applied Physics A*, vol. 105, no. 4, pp. 935–947, 2011.
- [88] W.-P. Shih, L.-C. Tsao, C.-W. Lee, M.-Y. Cheng, C. Chang, Y.-J. Yang, y K.-C. Fan, "Flexible temperature sensor array based on a graphite-polydimethylsiloxane composite", *Sensors*, vol. 10, no. 4, pp. 3597–3610, 2010.
- [89] J. Lu, M. Lu, A. Bermak, y Y.-K. Lee, "Study of piezoresistance effect of carbon nanotube-PDMS composite materials for nanosensors", in 7th IEEE Conference on Nanotechnology, 2007. IEEE-NANO 2007., pp. 1240-1243, IEEE, 2007.

- [90] C.-X. Liu y J.-W. Choi, "Strain-dependent resistance of pdms and carbon nanotubes composite microstructures", *Nanotechnology*, *IEEE Transactions on*, vol. 9, no. 5, pp. 590–595, 2010.
- [91] T. Sreeprasad, A. A. Rodriguez, J. Colston, A. Graham, E. Shishkin, V. Pallem, y V. Berry, "Electron-tunneling modulation in percolating network of graphene quantum dots: fabrication, phenomenological understanding, and humidity/pressure sensing applications", *Nano letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1757–1763, 2013.
- [92] K. Shehzad, J.-W. Zha, Z.-F. Zhang, J.-K. Yuan, y Z.-M. Dang, "Piezoresistive behavior of electrically conductive carbon fillers/thermoplastic elastomer nanocomposites", *Journal of Advanced Physics*, vol. 2, no. 1, pp. 70–74, 2013.
- [93] J. Zavickis, M. Knite, G. Podins, A. Linarts, y R. Orlovs, "Polyisoprene-nanostructured carbon composite-A soft alternative for pressure sensor application", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 171, no. 1, pp. 38-42, 2011.
- [94] I. Bica, Y. D. Liu, y H. J. Choi, "Magnetic field intensity effect on plane electric capacitor characteristics and viscoelasticity of magnetorheological elastomer", *Colloid and Polymer Science*, vol. 290, no. 12, pp. 1115–1122, 2012.
- [95] I. Bica, Y. D. Liu, y H. J. Choi, "Physical characteristics of magnetorheological suspensions and their applications", *Journal of Industrial* and Engineering Chemistry, vol. 19, no. 2, pp. 394–406, 2013.
- [96] E. Coquelle y G. Bossis, "Mullins effect in elastomers filled with particles aligned by a magnetic field", *International journal of solids and structures*, vol. 43, no. 25, pp. 7659–7672, 2006.
- [97] J. Diani, B. Fayolle, y P. Gilormini, "A review on the Mullins effect", European Polymer Journal, vol. 45, no. 3, pp. 601–612, 2009.
- [98] E. Coquelle, G. Bossis, D. Szabo, y F. Giulieri, "Micromechanical analysis of an elastomer filled with particles organized in chain-like structure", *Journal of materials science*, vol. 41, no. 18, pp. 5941–5953, 2006.
- [99] A. Stoll, M. Mayer, G. J. Monkman, y M. Shamonin, "Evaluation of highly compliant magneto-active elastomers with colossal magnetorheological response", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 2, 2014.

- [100] M. Yu, B. Ju, J. Fu, X. Liu, y Q. Yang, "Influence of composition of carbonyl iron particles on dynamic mechanical properties of magnetorheological elastomers", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, no. 13, pp. 2147–2152, 2012.
- [101] X. Dong, N. Ma, J. Ou, y M. Qi, "Predicating magnetorheological effect of magnetorheological elastomers under normal pressure", in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 412, p. 012035, IOP Publishing, 2013.
- [102] X. Qiao, X. Lu, W. Li, J. Chen, X. Gong, T. Yang, W. Li, K. Sun, y X. Chen, "Microstructure and magnetorheological properties of the thermoplastic magnetorheological elastomer composites containing modified carbonyl iron particles and poly (styrene-b-ethyleneethylenepropylene-b-styrene) matrix", Smart Materials and Structures, vol. 21, no. 11, p. 115028, 2012.
- [103] B. Lundberg y B. Sundqvist, "Resistivity of a composite conducting polymer as a function of temperature, pressure, and environment: applications as a pressure and gas concentration transducer", *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 3, pp. 1074–1079, 1986.
- [104] P. Lv, Z. Wang, Y. Hu, y M. Yu, "Study on effect of polydimethylsiloxane in intumescent flame retardant polypropylene", *Journal of polymer research*, vol. 16, no. 2, pp. 81–89, 2009.
- [105] J. Devore, Probability and Statistics for Engineering and the Sciences. Cengage Learning, 2012.
- [106] T. Hill y P. Lewicki, Statistics: methods and applications: a comprehensive reference for science, industry, and data mining. StatSoft, 2006.
- [107] A. Aharony y D. Stauffer, Introduction to percolation theory. Taylor & Francis, 2003.
- [108] A. Bunde y W. Dieterich, "Percolation in composites", Journal of electroceramics, vol. 5, no. 2, pp. 81–92, 2000.
- [109] M. Newman y R. Ziff, "Efficient Monte Carlo algorithm and highprecision results for percolation", *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 19, p. 4104, 2000.
- [110] R. M. Ziff y M. Newman, "Convergence of threshold estimates for twodimensional percolation", *Physical Review E*, vol. 66, no. 1, p. 016129, 2002.
- [111] R. M. Ziff, "Spanning probability in 2D percolation", *Physical review letters*, vol. 69, no. 18, p. 2670, 1992.

- [112] X. Zhang, H. Sun, C. Yang, K. Zhang, M. M. Yuen, y S. Yang, "Highly conductive polymer composites from room-temperature ionic liquid cured epoxy resin: effect of interphase layer on percolation conductance", *RSC Advances*, vol. 3, no. 6, pp. 1916–1921, 2013.
- [113] D. Matoz-Fernandez, D. Linares, y A. Ramirez-Pastor, "Nonmonotonic size dependence of the critical concentration in 2D percolation of straight rigid rods under equilibrium conditions", *The European Physi*cal Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, vol. 85, no. 9, pp. 1-7, 2012.
- [114] Y. Kim, Y.-k. Yun, y S.-H. Yook, "Explosive percolation in a nanotubebased system", *Physical Review E*, vol. 82, no. 6, p. 061105, 2010.
- [115] I. Balberg y S. Bozowski, "Percolation in a composite of random sticklike conducting particles", *Solid State Communications*, vol. 44, no. 4, pp. 551–554, 1982.
- [116] I. Balberg, C. Anderson, S. Alexander, y N. Wagner, "Excluded volume and its relation to the onset of percolation", *Physical review B*, vol. 30, no. 7, p. 3933, 1984.
- [117] I. Balberg, N. Binenbaum, y C. Anderson, "Critical behavior of the two-dimensional sticks system", *Physical Review Letters*, vol. 51, no. 18, p. 1605, 1983.
- [118] Y. Huang, C. Zhu, L. Wang, X. Cao, Y. Su, X. Jiang, S. Meng, J. Zhao, y X. C. Zeng, "A new phase diagram of water under negative pressure: The rise of the lowest-density clathrate s-III", *Science Advances*, vol. 2, no. 2, p. e1501010, 2016.
- [119] J.-m. Zheng y G. H. Pollack, "Long-range forces extending from polymer-gel surfaces", *Physical Review E*, vol. 68, no. 3, p. 031408, 2003.
- [120] G. Pollack, The Fourth Phase of Water: Beyond Solid, Liquid, and Vapor. Ebner & Sons, 2014.
- [121] G. Algara-Siller, O. Lehtinen, F. Wang, R. Nair, U. Kaiser, H. Wu, A. Geim, y I. Grigorieva, "Square ice in graphene nanocapillaries", *Nature*, vol. 519, no. 7544, pp. 443–445, 2015.
- [122] P. Heitjans y J. Kärger, *Diffusion in condensed matter*. Springer, 2005.
- [123] P. J. Reynolds, H. E. Stanley, y W. Klein, "Large-cell Monte Carlo renormalization group for percolation", *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 1223– 1245, Feb 1980.

- [124] M. Z. Bazant, "Stochastic renormalization group in percolation: I. fluctuations and crossover", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 316, no. 1, pp. 29–55, 2002.
- [125] M. Żeželj, I. Stanković, y A. Belić, "Finite-size scaling in asymmetric systems of percolating sticks", *Phys. Rev. E*, vol. 85, p. 021101, Feb 2012.
- [126] J. Cardy, "The number of incipient spanning clusters in twodimensional percolation", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 31, no. 5, p. L105, 1998.
- [127] G. Watts, "A crossing probability for critical percolation in two dimensions", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 29, no. 14, pp. L363-L368, 1996.
- [128] R. Langlands, Y. Saint-Aubin, y P. Pouliot, "Conformal invariance in two-dimensional percolation", Bull. Am. Math. Soc., vol. 30, no. math. MP/9401222, pp. 1-61, 1994.
- [129] G. Pruessner y N. R. Moloney, "Numerical results for crossing, spanning and wrapping in two-dimensional percolation", *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 36, no. 44, p. 11213, 2003.
- [130] S. Sheffield y D. B. Wilson, "Schramm's proof of Watts formula", The Annals of Probability, vol. 39, no. 5, pp. 1844–1863, 2011.
- [131] J.-P. Hovi y A. Aharony, "Renormalization group, scaling and universality in spanning probability for percolation", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 221, no. 1, pp. 68–79, 1995.
- [132] J.-P. Hovi y A. Aharony, "Scaling and universality in the spanning probability for percolation", *Physical Review E*, vol. 53, no. 1, p. 235, 1996.
- [133] K. G. Wilson, "Renormalization group and critical phenomena. I. Renormalization group and the kadanoff scaling picture", *Physical Review* B, vol. 4, no. 9, p. 3174, 1971.
- [134] K.-C. Lin, D. Lee, L. An, y Y. H. Joo, "Finite-size scaling features of electric conductivity percolation in nanocomposites", *Nanoscience and Nanoengineering*, vol. 1, no. 1, pp. 15–22, 2013.
- [135] S.-H. Yook, W. Choi, y Y. Kim, "Conductivity of stick percolation clusters with anisotropic alignments", *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 61, no. 8, pp. 1257–1262, 2012.
- [136] J. Li y S.-L. Zhang, "Finite-size scaling in stick percolation", *Physical Review E*, vol. 80, no. 4, p. 040104, 2009.

- [137] P. King, S. Buldyrev, N. Dokholyan, S. Havlin, E. Lopez, G. Paul, y H. Stanley, "Percolation theory", *DIALOG: London Petrophysical Society Newsletter*, vol. 10, no. 3, 2002.
- [138] A. Aharony y J. Hovi, "Comment on 'Spanning probability in 2D percolation", *Physical review letters*, vol. 72, no. 12, p. 1941, 1994.
- [139] R. M. Ziff, "Correction-to-scaling exponent for two-dimensional percolation", Phys. Rev. E, vol. 83, p. 020107, Feb 2011.
- [140] D. Stauffer, "Search for logarithmic factors near the two-dimensional percolation threshold", *Physics Letters A*, vol. 83, no. 8, pp. 404–405, 1981.
- [141] G. E. Pike y C. H. Seager, "Percolation and conductivity: A computer study. I", Phys. Rev. B, vol. 10, pp. 1421–1434, Aug 1974.
- [142] J. P. Embs, B. Huke, A. Leschhorn, y M. Lücke, "Equilibrium and nonequilibrium behaviour of ferrofluids-Experiments and theory", Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 222, no. 2-3/2008, pp. 527–586, 2008.
- [143] G. Ambrosetti, C. Grimaldi, I. Balberg, T. Maeder, A. Danani, y P. Ryser, "Solution of the tunneling-percolation problem in the nanocomposite regime", *Physical Review B*, vol. 81, no. 15, p. 155434, 2010.
- [144] R. H. Otten y P. van der Schoot, "Continuum percolation of polydisperse nanofillers", *Physical review letters*, vol. 103, no. 22, p. 225704, 2009.
- [145] S. Kale, F. A. Sabet, I. Jasiuk, y M. Ostoja-Starzewski, "Tunnelingpercolation behavior of polydisperse prolate and oblate ellipsoids", *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 15, p. 154306, 2015.
- [146] A. P. Chatterjee y C. Grimaldi, "Tunneling conductivity in anisotropic nanofiber composites: a percolation-based model", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 14, p. 145302, 2015.
- [147] Y. Yu, G. Song, y L. Sun, "Determinant role of tunneling resistance in electrical conductivity of polymer composites reinforced by well dispersed carbon nanotubes", *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 8, p. 084319, 2010.
- [148] C. Li, E. T. Thostenson, y T.-W. Chou, "Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites", Applied Physics Letters, vol. 91, no. 22, p. 223114, 2007.

- [149] A. B. Oskouyi, U. Sundararaj, y P. Mertiny, "Tunneling conductivity and piezoresistivity of composites containing randomly dispersed conductive nano-platelets", *Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 2501–2521, 2014.
- [150] J. Cardy, "The number of incipient spanning clusters in twodimensional percolation", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 31, no. 5, p. L105, 1998.
- [151] C. Finch, Sage Beginner's Guide. Learn by doing- less theory, more results, Packt Publishing, Limited, 2011.
- [152] W. A. S. y otros, Sage Mathematics Software (Version 6.3). The Sage Development Team, 2014. http://www.sagemath.org.
- [153] M. de Berg, Computational Geometry: Algorithms and Applications. Springer, 2008.
- [154] M. E. J. Newman y R. M. Ziff, "Fast Monte Carlo algorithm for site or bond percolation", *Phys. Rev. E*, vol. 64, p. 016706, Jun 2001.
- [155] M. Rintoul y S. Torquato, "Precise determination of the critical threshold and exponents in a three-dimensional continuum percolation model", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 30, no. 16, p. L585, 1997.
- [156] G. Ambrosetti, On the insulator-conductor transition in polymer nanocomposites. Tesis doctoral, STI, Lausanne, 2010.
- [157] V. Sasidevan, "Continuum percolation of overlapping disks with a distribution of radii having a power-law tail", *Phys. Rev. E*, vol. 88, p. 022140, Aug 2013.
- [158] M. Hazewinkel, Encyclopaedia of mathematics. Springer-Verlag, Berlin; New York, 2002.
- [159] G. Teschke y C. Borries, "Accelerated projected steepest descent method for nonlinear inverse problems with sparsity constraints", *Inverse Problems*, vol. 26, no. 2, p. 025007, 2010.
- [160] G. Seber y C. Wild, Nonlinear Regression. Wiley Series in Probability and Statistics, Wiley, 2003.
- [161] J. Moré, "The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory", in Numerical Analysis (G. Watson, ed.), vol. 630 of Lecture Notes in Mathematics, pp. 105–116, Springer Berlin Heidelberg, 1978.
- [162] N. Johner, C. Grimaldi, T. Maeder, y P. Ryser, "Optimal percolation of disordered segregated composites", *Physical Review E*, vol. 79, no. 2, p. 020104, 2009.

- [163] M. Mohiuddin, Effect of Pressure and Temperature on Electrical Conductivity of CNT-PEEK Composites. Tesis doctoral, Concordia University, 2012.
- [164] J. E. Mark, *Physical properties of polymers handbook*. Springer, 1996.
- [165] Y. Lau y W. Tang, "A higher dimensional theory of electrical contact resistance", Journal of Applied Physics, vol. 105, no. 12, p. 124902, 2009.
- [166] M. R. Gomez, D. M. French, W. Tang, P. Zhang, Y. Lau, y R. Gilgenbach, "Experimental validation of a higher dimensional theory of electrical contact resistance", *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 7, p. 072103, 2009.
- [167] P. Zhang y Y. Lau, "Scaling laws for electrical contact resistance with dissimilar materials", *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 4, p. 044914, 2010.
- [168] E. Holm, J. Williamson, y R. Holm, *Electric Contacts: Theory and Application*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [169] P. Zhang, Y. Lau, W. Tang, M. Gomez, D. French, J. Zier, y R. Gilgenbach, "Contact resistance with dissimilar materials: bulk contacts and thin film contacts", in *Electrical Contacts (Holm)*, 2011 IEEE 57th Holm Conference on, pp. 1–6, IEEE, 2011.
- [170] P. Zhang, Effects of surface roughness on electrical contact, RF heating and field enhancement. Tesis doctoral, The University of Michigan, 2012.
- [171] G. Samsonov, Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements. Springer US, 2012.
- [172] L. Van Beek y B. Van Pul, "Internal field emission in carbon blackloaded natural rubber vulcanizates", *Journal of Applied Polymer Scien*ce, vol. 6, no. 24, pp. 651–655, 1962.
- [173] J. Glatz-Reichenbach, "Feature article conducting polymer composites", Journal of Electroceramics, vol. 3, no. 4, pp. 329–346, 1999.
- [174] S. Stassi, V. Cauda, G. Canavese, y C. F. Pirri, "Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: a review", *Sensors*, vol. 14, no. 3, pp. 5296–5332, 2014.
- [175] X.-W. Zhang, Y. Pan, Q. Zheng, y X.-S. Yi, "Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites", *Journal* of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 38, no. 21, pp. 2739– 2749, 2000.

- [176] M. Kalantari, J. Dargahi, J. Kövecses, M. G. Mardasi, y S. Nouri, "A new approach for modeling piezoresistive force sensors based on semiconductive polymer composites", *Mechatronics*, *IEEE/ASME Transactions on*, vol. 17, no. 3, pp. 572–581, 2012.
- [177] R. M. Mutiso y K. I. Winey, "Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers", *Progress in Polymer Science*, vol. 40, pp. 63–84, 2015.
- [178] N. S. Azar y M. Pourfath, "A comprehensive study of transistors based on conductive polymer matrix composites", *Electron Devices*, *IEEE Transactions on*, vol. 62, no. 5, pp. 1584–1589, 2015.
- [179] M. Sureshkumar, H. Y. Na, K. H. Ahn, y S. J. Lee, "Conductive nanocomposites based on polystyrene microspheres and silver nanowires by latex blending", ACS applied materials & interfaces, vol. 7, no. 1, pp. 756-764, 2015.
- [180] S. Gong y Z. H. Zhu, "On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites", *Polymer*, vol. 55, no. 16, pp. 4136– 4149, 2014.
- [181] J. Park, Y. Lee, J. Hong, M. Ha, Y.-D. Jung, H. Lim, S. Y. Kim, y H. Ko, "Giant tunneling piezoresistance of composite elastomers with interlocked microdome arrays for ultrasensitive and multimodal electronic skins", ACS nano, vol. 8, no. 5, pp. 4689–4697, 2014.
- [182] J. G. Simmons, "Generalized thermal J-V characteristic for the electric tunnel effect", *Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 9, pp. 2655–2658, 1964.
- [183] C. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. OUP Oxford, 2008.
- [184] C. Jin y K. S. Thygesen, "Dynamical image-charge effect in molecular tunnel junctions: Beyond energy level alignment", *Physical Review B*, vol. 89, no. 4, p. 041102, 2014.
- [185] X. Ma, Q. Shu, S. Meng, y W. Ma, "Image force effects on trapezoidal barrier parameters in metal-insulator-metal tunnel junctions", *Thin* solid films, vol. 436, no. 2, pp. 292–297, 2003.
- [186] T. Kathriner, "Modelling of electron transport in self-assembled nanowires", diploma thesis, ETH Zürich, 2008.
- [187] D. Ivaneyko, V. Toshchevikov, M. Saphiannikova, y G. Heinrich, "Mechanical properties of magneto-sensitive elastomers: unification of the continuum-mechanics and microscopic theoretical approaches", *Soft matter*, vol. 10, no. 13, pp. 2213–2225, 2014.

- [188] J. Domurath, M. Saphiannikova, G. Ausias, y G. Heinrich, "Modelling of stress and strain amplification effects in filled polymer melts", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 171, pp. 8–16, 2012.
- [189] Y.-S. Yu y Y.-P. Zhao, "Deformation of PDMS membrane and microcantilever by a water droplet: Comparison between Mooney-Rivlin and linear elastic constitutive models", *Journal of colloid and interface science*, vol. 332, no. 2, pp. 467–476, 2009.
- [190] W. Graessley, Polymeric Liquids and Networks. Taylor & Francis, 2003.
- [191] R. Feynman, R. Leighton, y M. Sands, The Feynman Lectures on Physics, Desktop Edition Volume II: The New Millennium Edition. Feynman Lectures on Physics, Basic Books, 2013.
- [192] R. Nickalls, "The quartic equation: invariants and Euler's solution revealed", The Mathematical Gazette, pp. 66–75, 2009.
- [193] M. Amjadi, A. Pichitpajongkit, S. Lee, S. Ryu, y I. Park, "Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire-elastomer nanocomposite", ACS nano, vol. 8, no. 5, pp. 5154–5163, 2014.
- [194] H. Denver, T. Heiman, E. Martin, A. Gupta, y D.-A. Borca-Tasciuc, "Fabrication of polydimethylsiloxane composites with nickel nanoparticle and nanowire fillers and study of their mechanical and magnetic properties", *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 6, p. 064909, 2009.
- [195] J. Affdl y J. Kardos, "The Halpin-Tsai equations: a review", Polymer Engineering & Science, vol. 16, no. 5, pp. 344–352, 1976.
- [196] Y.-P. Wu, Q.-X. Jia, D.-S. Yu, y L.-Q. Zhang, "Modeling Young's modulus of rubber-clay nanocomposites using composite theories", *Polymer Testing*, vol. 23, no. 8, pp. 903–909, 2004.
- [197] G. Tandon y G. Weng, "The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites", *Polymer* composites, vol. 5, no. 4, pp. 327–333, 1984.
- [198] C. Hui y D. Shia, "Simple formulae for the effective moduli of unidirectional aligned composites", *Polymer Engineering & Science*, vol. 38, no. 5, pp. 774–782, 1998.
- [199] I. Bica, "Magnetoresistor sensor with magnetorheological elastomers", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 17, no. 1, pp. 83– 89, 2011.
- [200] I. Bica, "Influence of the magnetic field on the electric conductivity of magnetorheological elastomers", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 16, no. 3, pp. 359–363, 2010.

- [201] M. Yu, B. Ju, J. Fu, S. Liu, y S.-B. Choi, "Magnetoresistance characteristics of magnetorheological gel under a magnetic field", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 12, pp. 4704–4710, 2014.
- [202] D. Ivaneyko, V. Toshchevikov, D. Borin, M. Saphiannikova, y G. Heinrich, "Mechanical properties of Magneto-Sensitive Elastomers in a homogeneous magnetic field: Theory and experiment", in *Macromolecular Symposia*, vol. 338, pp. 96–107, Wiley Online Library, 2014.
- [203] D. Ivaneyko, V. P. Toshchevikov, M. Saphiannikova, y G. Heinrich, "Magneto-Sensitive Elastomers in a homogeneous magnetic field: A regular rectangular lattice model", *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 20, no. 6, pp. 411–424, 2011.
- [204] N. Hu, H. Fukunaga, S. Atobe, Y. Liu, y J. Li, "Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites", *Sensors*, vol. 11, no. 11, pp. 10691–10723, 2011.
- [205] N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda, y H. Fukunaga, "Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor", *Acta Materialia*, vol. 56, no. 13, pp. 2929–2936, 2008.
- [206] X. Kou, W. Wang, X. Fan, L. R. Shah, R. Tao, y J. Q. Xiao, "High temperature annealing induced superparamagnetism in CoFeB / MgO / CoFeB tunneling junctions", *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 8, pp. -, 2010.
- [207] S. Pramanik, C.-G. Stefanita, S. Patibandla, S. Bandyopadhyay, K. Garre, N. Harth, y M. Cahay, "Observation of extremely long spin relaxation times in an organic nanowire spin valve", *Nature Nanotechnology*, vol. 2, no. 4, pp. 216–219, 2007.
- [208] Z. Fan, P. Li, E. Jiang, y H. Bai, "High spin polarization induced by the interface hybridization in Co/C composite films", *Carbon*, vol. 50, no. 12, pp. 4470-4475, 2012.
- [209] K. Z. Suzuki, Y. Shibuya, T. Niizeki, H. Yanagihara, y E. Kita, "Annealing effects on tunnel magnetoresistance in Polyimide-Co granular films", *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 50, no. 1, pp. 1–4, 2014.
- [210] M. Pauly, J.-F. Dayen, D. Golubev, J.-B. Beaufrand, B. P. Pichon, B. Doudin, y S. Bégin-Colin, "Co-tunneling enhancement of the electrical response of nanoparticle networks", *Small*, vol. 8, no. 1, pp. 108– 115, 2012.
- [211] T. Pham, S. Miwa, D. Bang, T. Nozaki, F. Bonell, E. Tamura, N. Mizuochi, T. Shinjo, y Y. Suzuki, "Spin-dependent tunneling in magnetic

tunnel junctions with Fe nanoparticles embedded in an MgO matrix", *Solid State Communications*, vol. 183, pp. 18–21, 2014.

- [212] J. Dugay, R. P. Tan, A. Meffre, T. Blon, L.-M. Lacroix, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, B. Chaudret, y M. Respaud, "Room-temperature tunnel magnetoresistance in self-assembled chemically synthesized metallic iron nanoparticles", *Nano letters*, vol. 11, no. 12, pp. 5128–5134, 2011.
- [213] H. Gu, X. Zhang, H. Wei, Y. Huang, S. Wei, y Z. Guo, "An overview of the magnetoresistance phenomenon in molecular systems", *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 13, pp. 5907–5943, 2013.
- [214] E. Y. Tsymbal y I. Zutic, Handbook of spin transport and magnetism. CRC press, 2011.
- [215] C. Chappert, A. Fert, y F. N. Van Dau, "The emergence of spin electronics in data storage", *Nature materials*, vol. 6, no. 11, pp. 813–823, 2007.
- [216] A. Biller, O. Stolbov, y Y. L. Raikher, "Modeling of particle interactions in magnetorheological elastomers", *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 11, p. 114904, 2014.
- [217] D. Vokoun, M. Beleggia, L. Heller, y P. Šittner, "Magnetostatic interactions and forces between cylindrical permanent magnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, no. 22, pp. 3758–3763, 2009.
- [218] M. Knobel, W. Nunes, L. Socolovsky, E. De Biasi, J. Vargas, y J. Denardin, "Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems", *Journal of nanoscience* and nanotechnology, vol. 8, no. 6, pp. 2836–2857, 2008.
- [219] Y. Zheng, Liquid plug dynamics in pulmonary airways. ProQuest, 2008.
- [220] J. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook. Springer New York, 2007.
- [221] D. Jiles y D. Atherton, "Theory of ferromagnetic hysteresis", Journal of magnetism and magnetic materials, vol. 61, no. 1, pp. 48-60, 1986.
- [222] Y. Zhang, L. Pan, H. Zhu, W. Wang, L. R. Shah, X. Fan, y J. Q. Xiao, "Enhancement of ferromagnetism in Mn-doped Si via B codoping", Journal of Applied Physics, vol. 107, no. 9, p. 09C305, 2010.

- [223] S. Duhalde, M. Vignolo, F. Golmar, C. Chiliotte, C. R. Torres, L. Errico, A. Cabrera, M. Renteria, F. Sanchez, y M. Weissmann, "Appearance of room-temperature ferromagnetism in Cu-doped TiO₂ – δ films", *Physical Review B*, vol. 72, no. 16, p. 161313, 2005.
- [224] M. B. Stearns y Y. Cheng, "Determination of para-and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films", *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 10, pp. 6894– 6899, 1994.
- [225] K. G. Wilson, "Problems in physics with many scales of length", Scient. Am, vol. 241, pp. 140–157, 1979.
- [226] K. G. Wilson, "Renormalization group and critical phenomena. II. Phase-space cell analysis of critical behavior", *Physical Review B*, vol. 4, no. 9, p. 3184, 1971.
- [227] K. G. Wilson, "The renormalization group and critical phenomena", *Reviews of Modern Physics*, vol. 55, no. 3, pp. 583-600, 1983.
- [228] J. J. Binney, N. Dowrick, A. Fisher, y M. Newman, The theory of critical phenomena: an introduction to the renormalization group. Oxford University Press, Inc., 1992.
- [229] H. E. Stanley, "Scaling, universality, and renormalization: Three pillars of modern critical phenomena", *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, pp. S358– S366, Mar 1999.
- [230] Y. Deng y H. W. J. Blöte, "Monte Carlo study of the site-percolation model in two and three dimensions", *Phys. Rev. E*, vol. 72, p. 016126, Jul 2005.
- [231] R. P. Langlands, C. Pichet, P. Pouliot, y Y. Saint-Aubin, "On the universality of crossing probabilities in two-dimensional percolation", *Journal of statistical physics*, vol. 67, no. 3-4, pp. 553–574, 1992.
- [232] J. L. Cardy, "Critical percolation in finite geometries", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 25, no. 4, p. L201, 1992.
- [233] P. Grassberger, "Spreading and backbone dimensions of 2D percolation", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 25, no. 21, p. 5475, 1992.
- [234] J. Bernasconi, "Real-space renormalization of bond-disordered conductance lattices", *Phys. Rev. B*, vol. 18, pp. 2185–2191, Sep 1978.
- [235] Y. Okabe, K. Kaneda, M. Kikuchi, y C.-K. Hu, "Universal finite-size scaling functions for critical systems with tilted boundary conditions", *Physical Review E*, vol. 59, no. 2, p. 1585, 1999.

- [236] C.-Y. Lin y C.-K. Hu, "Universal finite-size scaling functions for percolation on three-dimensional lattices", *Physical Review E*, vol. 58, no. 2, p. 1521, 1998.
- [237] H.-P. Hsu, S. C. Lin, y C.-K. Hu, "Universal scaling functions for bond percolation on planar-random and square lattices with multiple percolating clusters", *Physical Review E*, vol. 64, no. 1, p. 016127, 2001.
- [238] H.-P. Hsu y M.-C. Huang, "Percolation thresholds, critical exponents, and scaling functions on planar random lattices and their duals", *Physical Review E*, vol. 60, no. 6, p. 6361, 1999.
- [239] R. Trudeau, Introduction to graph theory. Dover Publications, 1993.
- [240] S. Ray, Graph Theory with Algorithms and its Applications: In Applied Science and Technology. Springer, 2012.
- [241] K. Erciyes, Distributed Graph Algorithms for Computer Networks. Computer Communications and Networks, Springer, 2013.
- [242] R. Ogden, Non-linear Elastic Deformations. Dover Civil and Mechanical Engineering, Dover Publications, 1997.
- [243] M. Rubinstein y R. Colby, *Polymer Physics*. OUP Oxford, 2003.
- [244] G. Strobl, The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [245] M. Mooney, "A theory of large elastic deformation", Journal of applied physics, vol. 11, no. 9, pp. 582–592, 1940.
- [246] R. Rivlin, "Large elastic deformations of isotropic materials. IV. Further developments of the general theory", *Philosophical Transactions of* the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 241, no. 835, pp. 379–397, 1948.

Lista de acrónimos

ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy , Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier en Reflectancia Total Atenuada
CNT	Carbon Nanotubes, Nanotubos de Carbono
DR-UV-VIS	Diffuse reflectance UV-Visible Spectroscopy, Espectroscopía UV-Visible por Reflectancia Difusa
ECC	<i>Effective Conductive Clusters</i> , Grupos Conductores Efectivos
FMR	Ferromagnetic Resonance, Resonancia Ferromagnética
LCC	Local Conductive Clusters, Grupos Conductores Locales
MRE	$Magnetorheological \ Elastomer,$ Elastomero magnetoreológico
MWCNT	<i>Multiwall Carbon Nanotubes</i> , Nanotubos de Carbono de Pa- redes Múltiples
OM	Optical Microscopy, Microscopía Óptica
PANI	polyaniline, polianilina
PDMS	polydimethylsiloxane, polidimetilsiloxano
PXRD	Powder X-Ray Diffraction, Difracción de Rayos X de Polvos
SBR	$styrene-butadiene\ rubber,$ caucho estireno-butadieno
SEC	Structured Elatomeric Composite, Composito Elastomérico Estructurado
SEM	$Scanning \ Electron \ Microscopy$, Microscopio Electrónico de Barrido

SQUID	Superconducting Quantum Interference Devices Magneto- meter, Magnetómetro de Dispositivos Superconductores de Interferencia Cuántica
TEA	Total Electrical Anisotropy, Anisotropía Eléctrica Total
$T E M \dots$	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , Microscopio Electrónico de Transmisión
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i> , Magnetometría de Muestra Vibrante

Ten fe ciega no en tu capacidad para el triunfo, sino en el ardor con que lo deseas. Ama a tu arte como a tu novia, dándole todo tu corazón.

Horacio Quiroga, Decálogo del perfecto cuentista, 1927

Debe entenderse que todos somos educadores. Cada acto de nuestra vida cotidiana tiene implicancias, a veces significativas. Procuremos entonces enseñar con el ejemplo.

Dr. René Gerónimo Favaloro - 1995