

Sensores químicos basados en materiales moleculares: De la molécula al material, del material al dispositivo

Vicente Parra García

Resumen: Vivimos en un mundo rodeado de sensores químicos. Sin embargo, la necesidad de desarrollar mejores prototipos es cada vez mayor debido a los avances de la Ciencia y la Tecnología, así como por las frecuentemente actualizadas leyes medioambientales. Así, el aprovechamiento de los materiales moleculares y su relación con la denominada *Electrónica Orgánica* está dando paso a la creación de sensores de nueva generación, potencialmente más versátiles que los hasta la fecha desarrollados. Para dar cuenta de ello, contemplaremos las ftalocianinas como *molécula/material* clave en su evolución, tanto en el ámbito de sensores de gases como de líquidos.

Palabras clave: Sensor, material molecular, ftalocianinas, *Electrónica Orgánica*, lengua electrónica.

Abstract: We are all surrounded by chemical sensors. Nonetheless, the advances in Science and Technology, besides the regularly updated environmental laws are increasingly requiring the development of improved prototypes. Therefore, the development of molecular materials and *Organic Electronics* is making possible the conception of next generation sensors, potentially more versatile than those used so far. To report the interest of the topic, we will consider the phthalocyanines as key *molecule/material* for their evolution in the framework of both gas and liquid sensors.

Keywords: Sensor, molecular material, phthalocyanines, *Organic Electronics*, electronic tongue.

Introducción

Es clara y notoria la interdisciplinariedad de la Ciencia actual. Hoy en día, su futuro y el de la Tecnología dependen en gran parte de la unificación de conocimientos, puntos de vista y esfuerzos derivados de diferentes campos de trabajo. ¿Un ejemplo, entre otros, representativo de tal comunión? Sin duda, los sensores químicos.

Por lo general, investigar en temas de sensores es habitualmente considerado labor más propia de físicos –o, cuanto menos, una tarea ligeramente apartada del químico–, debido a su particular carácter aplicado y a los fundamentos que en ocasiones a ella se dedican, pese a su versatilidad y gran variedad. No obstante, si nos ceñimos al ámbito de los sensores químicos o incluso de los biosensores, la formación y capacidades del químico se antojan condimentos muy necesarios para el buen desarrollo de la heterogénea sopa de ideas que constituye su diseño, optimización y aplicación. Su participación es ciertamente relevante cuando se consideran como principios de detección y transducción los cambios en las propiedades fisicoquímicas de un material molecular orgánico (MM),^[1] como alternativa a los históricamente dominantes sensores inorgánicos (metales, óxidos metálicos, etc.).^[2] Dicho rol no sólo forma parte de la evidente necesidad de sintetizar el compuesto orgánico sensible, sino también de su disposición en fases sólidas, de su caracterización estructural y fisicoquímica, y de la explotación de sus propiedades (es

decir, la trinidad *molécula* → *material* → *dispositivo*). Esta múltiple función conlleva pues un carácter básico en la investigación que no debería escapar en demasía de los dominios del químico.

Por otro lado, los sensores químicos basados en MMs se enmarcan dentro de la contemporánea *Electrónica Orgánica* o Molecular, disciplina científico-tecnológica que contempla la fabricación de dispositivos electrónicos a partir de moléculas electroactivas de carácter orgánico. Ello ocurre cuando el sensor se fundamenta en los cambios de las propiedades eléctricas del MM al interactuar con la especie a detectar o cuantificar. Así, existen actualmente sensores de gases construidos con MMs y conformados en dispositivos (resistores, transistores, diodos,...). Una buena parte del artículo estará dedicada a estas cuestiones.

Indudablemente, España es un país puntero en materia de síntesis y caracterización de MMs. Sin embargo, la profusión de artículos y proyectos dedicados a su desarrollo y aplicación en sensores químicos, y en general dispositivos orgánicos, es más bien escasa, a pesar del potencial interés científico e industrial del área. No en vano, la investigación en sensores químicos está muy relacionada a problemas asociados con la salud, la alimentación, las nanociencias y el medio ambiente, todos ellos criterios prioritarios dentro del actual VII Programa Marco.^[3]

En síntesis, uno de los objetivos esenciales de este artículo consiste en mostrar que la Química tiene mucho que aportar al área, gracias a los MMs. Tras unas breves revisiones de los conceptos de sensor químico y MM, se profundizará en su mutua relación, como propuesta alternativa actual a los clásicos sensores basados en materiales inorgánicos. Para ello, se tomarán las ftalocianinas como ejemplo más representativo de MM en el área y se tratarán algunas de las más recientes y atractivas investigaciones dentro del campo de los sensores de gases y de líquidos.

¿Qué es un sensor químico?

Prácticamente todo científico tiene una idea más o menos intuitiva de lo que es un sensor químico, o, cuanto menos, un sensor. Sin embargo, conviene evitar usos indebidos del término, ya que en ocasiones se emplea de forma indiscrimina-



V. Parra

Departamento de Química Física y Química Inorgánica. E. T. S. Ingenieros Industriales. Paseo del Cauce s/n 47011 Valladolid. Universidad de Valladolid.

Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires-CNRS. Université Pierre et Marie Curie-Paris 6. Bâtiment F74, 4 place Jussieu, 75005 Francia.

C-e: vparr@eis.uva.es

Recibido: 29/06/2007. Aceptado: 11/10/2007.

da para catalogar todo cambio, reversible o no, de una propiedad de un material o especie tras experimentar una reacción física o química con el medio que le rodea. Es decir, un sensor no es un mero *detector*.

Un sensor químico es un dispositivo que permite obtener una respuesta o información en tiempo real al recibir un estímulo de naturaleza química. De manera general, permite la traducción directa de la concentración de una entidad química en fase gaseosa o líquida a una señal física. Básicamente, sus elementos constituyentes son: a) una membrana sensible o receptora del estímulo; b) un transductor que lo convierte en una señal física, evaluable, generalmente eléctrica u óptica; y c) un sistema de adquisición y acondicionamiento para su lectura. La Figura 1 representa esquemáticamente este desarrollo.

Un buen sensor químico debe satisfacer además una serie de cualidades básicas. Enumeremos las más importantes: i) *sensibilidad*, generalmente asociada al alcance de bajos límites de detección y a la variación de sus propiedades en función de la concentración de la especie; ii) *selectividad*, es decir, la capacidad de detectar y/o cuantificar una determinada especie en presencia de otras potencialmente interferentes; iii) *estabilidad*, en términos de reproducibilidad de respuesta a medio-largo plazo; y iv) *reversibilidad*, en lo que se refiere al tiempo de recuperación del estado inicial del sensor después de interactuar con el analito. A estas cualidades básicas hemos de añadir un tiempo de respuesta corto y una apreciable robustez frente a la variación de factores de influencia ambientales. Estos requisitos, de naturaleza intrínseca, pueden ser complementados por otros asociados a su aplicación directa e incluso comercialización, como su portabilidad, bajo consumo de energía, y, a ser posible, un bajo coste económico.

A la hora de catalogar un sensor químico se debe apelar a la descodificación del cambio producido por el estímulo en las propiedades del material sensible, es decir, al principio de transducción bajo el que opera. De esta manera, si el analito bajo estudio induce variaciones en el número de portadores de carga del material receptor, obtendremos un sensor *conductimétrico*; si la interacción da lugar a cambios en los patrones de absorción o emisión de radiación electromagnética, hablaremos de un *sensor óptico*; si, por el contrario, lo que se promueve es una transferencia de electrones en un medio electrolítico, entonces estaremos frente a un *sensor electroquímico*, etc.

Por otra parte, la optimización de la sensibilidad, selectividad y estabilidad de un sensor da lugar a grandes campañas de investigación, ya sea desde el campo de la ingeniería mole-

cular, a fin de mejorar las propiedades intrínsecas del material sensible, o bien en relación al transductor (*material/dispositivo*), en un sentido más tecnológico. De este modo, las nuevas tecnologías derivadas de la microelectrónica han dado lugar al desarrollo de microsensores, debido a la miniaturización de sensores clásicos y al desarrollo de nuevos mecanismos de transducción basados en dispositivos electrónicos.

Además, el desarrollo y evolución de los sensores químicos han propiciado un paralelo progreso de áreas de conocimiento como la Estadística, en su vertiente quimiométrica,^[4] gracias en gran medida al apogeo de las redes de sensores no selectivos, es decir, las denominadas "narices" y "lenguas" electrónicas, sistemas capaces de registrar enormes y complejas cantidades de datos. Abordaremos estos sistemas multi-sensor a lo largo del artículo.

Sensores de gases clásicos: los óxidos metálicos semiconductores.

Desde los años 60 se conocen aplicaciones de los óxidos metálicos semiconductores (MOS) como materiales sensibles en sensores de gases^[2] y en ellas se ha empleado un gran número de derivados, desde óxidos simples como ZnO, SnO₂, TiO₂, hasta óxidos ternarios y perovskitas.

El carácter semiconductor de un MOS viene determinado por la presencia de defectos puntuales en su estructura cristalina (composiciones no estequiométricas tipo MO_{1+x}, M_{1+x}O, etc.). Por un lado, cationes intersticiales o vacantes aniónicas, que dan lugar a un comportamiento semiconductor tipo *n* (es decir, conductor de electrones *e*⁻); por el otro, aniones intersticiales que generan huecos (*h*⁺), concibiendo un material tipo *p*. Por consiguiente, el oxígeno adsorbido en la superficie del material (en forma de O²⁻) juega un papel fundamental en sus propiedades semiconductoras. Sin entrar en detalle en su mecanismo de acción, en la práctica, el uso de sensores MOS conlleva ciertos inconvenientes; a saber: *i*) una escasa selectividad, incluso con la ayuda de dopados metálicos (Pt, Pd, Ir, etc.) que modulen las propiedades eléctricas del óxido; *ii*) la superficie de los MOS debe ser previamente acondicionada para su uso como superficie sensible mediante la aplicación de flujos controlados de O₂, manteniendo el material a elevadas temperaturas que perduran durante todo el proceso de detección. Estas dificultades y el intento de superarlas fue una de las motivaciones principales de la introducción de los MMs en el mundo de los sensores.

Los Materiales Moleculares: una nueva era en el mundo de los sensores químicos.

Un MM es un material formado por moléculas en las que la cohesión está asegurada por interacciones débiles,^[5] del orden de 10 Kcal.mol⁻¹, mucho menores que las puestas en juego en sólidos covalentes atómicos. Si tomamos como ejemplo un cristal constituido por moléculas esencialmente no polares, las fuerzas implicadas son de dos tipos: por un lado, interacciones repulsivas debidas al solapamiento de nubes electrónicas (proporcionales a $Aexp(r/b)$); por el otro, interacciones entre dipolos inducidos (proporcionales a $-r^6$). Gracias a estas interacciones, las moléculas que constituyen el material conservan su propia identidad, de manera que el con-

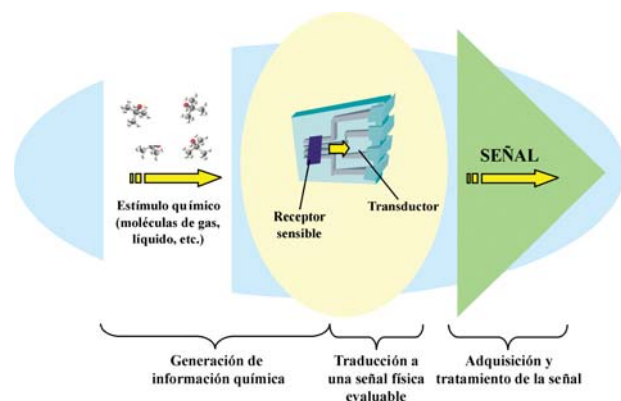


Figura 1. Arquitectura funcional de un sensor químico.

junto se identifica en gran medida con las moléculas aisladas. Este fenómeno estructural da lugar a una cualidad esencial de los MMs: su **elevada capacidad de procesamiento** en diferentes fases sólidas (películas delgadas, estructuras supramoleculares, etc.). Debemos enfatizar esta excepcional propiedad, ya que toda potencial aplicación de una molécula que ofrezca cierta actividad (generalmente electroactiva) como base de un sensor o dispositivo de base orgánica conlleva necesariamente la preparación y estudio de sus fases sólidas. ¿Ejemplos de técnicas utilizadas para la formación de sensores? Son muy numerosos: la técnica de Langmuir-Blodgett,^[6] "spin-coating",^[7] "layer-by-layer",^[8] "dip-coating",^[9] monocapas autoensambladas (SAMs),^[10] electrodeposición,^[11] construcción de materiales híbridos,^[12] sublimación a alto vacío,^[13] etc. De esta manera, un mismo MM puede dar lugar a una pléthora de propiedades como sensor en función de la nano-estructura adoptada por sus moléculas en el film, que a la postre dependerá de la técnica de deposición empleada.

Por otra parte, en un MM, las funciones de onda asociadas a los electrones pueden ser consideradas como localizadas en cada unidad individual, o bien pueden ser lo suficientemente importantes como para dar lugar a nuevas funciones de onda asociadas a numerosos componentes. De esta disyuntiva derivan, pues, los conceptos de **estado localizado** y **estado colectivo**, respectivamente. En el caso de moléculas aromáticas, cuando las distancias intermoleculares son inferiores a la de Van der Waals (3.4 Å), se generan bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) a partir de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO de cada unidad molecular. El intervalo energético entre BV y BC se denomina "gap" de energía y su magnitud es el principal responsable de un buen número de propiedades del material. Estos simples conceptos nos conducen a la segunda ventaja ofrecida por los MMs: los niveles HOMO-LUMO (en la práctica, el "gap") pueden ser pertinentemente modificados mediante síntesis química para obtener moléculas con propiedades electroactivas casi *a la carta*, en función de la aplicación a implementar, cualidad que difiere notablemente de los sólidos inorgánicos.

Ftalocianinas, sensores de gases y el medio ambiente

Según la reunión del Consejo Europeo de 1964^[14] "existe un problema de polución del aire cuando se detecta la presencia de una sustancia extraña o una variación importante de la proporción de sus constituyentes susceptible de provocar un efecto dañino, en función de los conocimientos científicos del momento, o bien de crear un perjuicio". En nuestros tiempos, esta definición implica la puesta en práctica de nuevas medidas de detección y control de tales anomalías en la atmósfera, en términos de polución urbana, regional y global, e "indoor".^[15] Es por ello que cada vez son mayores las demandas de sensores de gases para el control de la calidad del aire. Estos nuevos sensores deben facilitar una gran densidad de medidas con el fin de obtener cartografías más representativas sobre la polución atmosférica que las ofrecidas por los analizadores típicamente utilizados en las estaciones de control.

El principio de transducción más común en sensores de gases basados en MMs es la medida de los cambios de conductividad (*sensores conductimétricos*) del material al entrar en contacto con un gas que posee un carácter donador (nucleofílico) o aceptor (electrofilico) de carga. Entre los dispositivos que operan bajo este principio, cabe destacar los

quimioresistores^[16] y los transistores orgánicos de efecto campo (OFETs).^[17] No obstante, se han explorado y aprovechado otras propiedades físicas como mecanismos de transducción basados en la variación de las propiedades espectrales y/o electrocrómicas de películas delgadas de MMs,^[18] así como de las variaciones de fotocorriente,^[19] índice de refracción (resonancia de plasmón superficial, SPR)^[20] o la capacidad de adsorción, dentro de los denominados sensores másicos (microbalanzas de cuarzo, QCM; sensores acústicos, SAW).^[12]

Para el desarrollo de sensores conductimétricos, los derivados de ftalocianina (Pc) son con creces los MMs funcionales más y mejor explotados. Su elenco de propiedades responde al porqué de su uso:^[21] *i)* elevada estabilidad térmica; *ii)* excelentes propiedades físicas (eléctricas, ópticas, electrocrómicas, etc). *iii)* robustez en el análisis de gases, en ocasiones químicamente agresivos (O₃, NO₂, etc.); *iv)* la citada capacidad de procesamiento en diferentes tipos de películas delgadas (a partir de disoluciones, por sublimación, etc.); *v)* la enorme variedad de derivados disponibles, tales como polímeros, dímeros, monómeros, complejos tipo sándwich, uso de numerosos metales en múltiples estados de oxidación, además de la posibilidad de introducción de grupos aceptores o dadores de electrones en la periferia su macrociclo isoindólico, lo que obviamente conlleva un largo etcétera. Además, se conoce una gran variedad de ordenamientos espaciales alcanzables por las moléculas de Pc en estado sólido (monocristal, policristal o amorfo),^[22] lo que a su vez multiplica extraordinariamente su ya de por sí fabuloso abanico de propiedades. Así, se puede disponer de cristales con simetrías del tipo monoclinico, triclinico u ortorrómbico, todas ellas intrínsecas, además de trigonal, tetragonal, rómbico y cúbica, en función de las características experimentales extrínsecas de cristalización (sustratos, moléculas de disolvente, etc.).

En relación a las propiedades eléctricas de un film de Pc polarizado entre dos electrodos E, la evolución de la corriente desarrollada en función de la diferencia de potencial aplicada ($I=f(V)$) está fundamentada en dos regímenes, dependiendo de dicha tensión y de la función de trabajo del electrodo (inyección de cargas): una región *ohmica* y una región cuya corriente está limitada por el denominado espacio de carga (SCLC)^[23] (sin considerar barreras de potencial en el contacto E|Pc). En el primer caso, I es directamente proporcional a V, y suele darse a campos eléctricos relativamente bajos. Por otro lado, al aplicar tensiones mayores entre los electrodos, se alcanza el régimen SCLC, definido por la evolución de I según V². Este régimen de conducción tiene en cuenta la presencia de trampas de carga ("*charge traps*") debidas a defectos en la estructura del film (bordes de grano, dislocaciones o impurezas). Como consecuencia de ello, el número de portadores de carga inyectados en el film excede del inherente a los creados térmicamente en el material. Por consiguiente, es siempre necesario conocer previamente el comportamiento $I=f(V)$ de un MM para así poder optimizar las condiciones experimentales de trabajo como potencial base de un sensor conductimétrico.^[24]

Pero, ¿cómo se generan los portadores de carga en el MM? Para responder a esta crítica cuestión podemos considerar la relación básica existente entre los potenciales redox y las propiedades eléctricas de un MM, considerando una aproximación electroquímica.^[1]

Los procesos de conducción en un MM se pueden entender como la transferencia de carga de una molécula a otra adyacente. En las unidades moleculares M que constituyen el MM, la creación de portadores de carga implicaría la oxidación de una molécula M y la reducción de su vecina.^[25] Ello supone una transferencia de carga intermolecular (CT) y posterior separación (SC), como se esquematiza en la ecuación (1). En el caso de semiconductores intrínsecos, la densidad de portadores de carga tipo n (electrones, e^-) o p (huecos, h^+) está íntimamente relacionada con los potenciales redox E_0^{RED} y E_0^{OX} de M :^[26] (Figura 2).



Así, la energía térmica ΔE_{int} necesaria para generar, disociar y deslocalizar las cargas existentes sobre las moléculas ionizadas puede estimarse a partir de la ecuación:

$$\Delta E_{int} = e(E_0^{OX} - E_0^{RED}) \quad (2)$$

de forma que la conductividad intrínseca del MM, en función de la temperatura, vendría dada por la expresión tipo Arrhenius

$$\sigma_{int}(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_{int}}{2kT}\right) \quad (3)$$

donde el factor pre-exponencial σ_0 es independiente de "temperatura absoluta" T , el término $-\Delta E_{int}/2$ es la energía térmica de activación del proceso de creación de portadores intrínsecos (E_{act}) y k la constante de Boltzmann.

Dicho de otra manera, el número de portadores de carga del material vendría definido por

$$n = p = [M^+] = [M^-] = [M]_0 \exp\left(\frac{-E_{act}}{kT}\right) \quad (4)$$

siendo $[M]_0$ la densidad molecular en estado sólido, un valor que aproximadamente es 10^{21} cm^{-3} .

La conductividad eléctrica σ es el producto de la densidad de portadores N , su movilidad μ y la carga de un electrón e . En MMs, μ es notablemente inferior a la de, por ejemplo, el Silicio, debido a la presencia de estados electrónicos localizados en lugar de bandas, y oscila entre 10^{-4} - $10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, con máximos hasta $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Para *monofalocianinas* (MPc), cuya diferencia $e(E_0^{red}-E_0^{ox})$ es aproximadamente 2 eV ,^[27] se estima que su densidad de portadores de carga intrínsecos es alrededor de $n=p=10^5 \text{ cm}^{-3}$. Por lo tanto, se les considera materiales aislantes. Por otro lado, citar los complejos sándwich de metales lantánidos (Ln), comúnmente denominados *bisfalocianinas* (LnPc_2), especies radicales neutras que pueden ser fácilmente reducidas u oxidadas, incluso frente a especies sin una capacidad redox definida,^[18] por lo que su explotación como base de sensores es casi obligada. Ello se debe en gran medida a su bajo "gap" energético, únicamente 0.5 eV (SOMO/LUMO). Asimismo, la naturaleza radicalaria de estas falocianinas da lugar a altas densidades de portadores de carga ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), es decir, mayores incluso que en el Silicio. No en vano, cabe mencionar que el derivado de Lutecio (LuPc_2) fue el primer semiconductor molecular intrínseco en ser descubierto.^[28]

En lo que se refiere a procesos extrínsecos, un agente aceptor de electrones (oxidante) generará cargas positivas en el material, mientras que una molécula donadora (reductora), aumentará el número de portadores de carga negativos a aquéllos intrínsecos del MM.^[29]

Veamos cómo se puede estimar el efecto de un gas dopante G sobre un MM con carácter aislante "tipo p ". De acuerdo al mecanismo ilustrado en la Figura 3, para el caso de un gas oxidante, la energía total puesta en juego es la energía de creación y deslocalización de los portadores de carga extrínsecos generados (en este caso, huecos, h^+), ΔE_{ext} , que define la eficiencia del proceso de dopaje. Esta energía puede ser evaluada a partir de la ecuación:

$$\Delta E_{ext} = e(E_0^{OX} - E_G^{red}) \quad (6)$$

donde E_G^{red} se asocia al potencial de reducción de G. Así, retomando las ecuaciones (3) y (4) y para el caso de un gas oxidante, se obtendría

$$p = [M^+] = [M]^{1/2}[G]^{1/2} \exp\left(-\frac{E_0^{OX} - E_G^{red}}{2kT}\right) \quad (7)$$

En la mayoría de MMs, una mínima cantidad de impurezas/dopantes es suficiente para provocar un incremento de conductividad en el material. Incluso en el caso de semiconductores como LuPc_2 , la conductividad puede ser incrementada en un factor 10^3 si la concentración del dopante es del orden del 1%, considerando una eficiente transferencia de carga. Con esto queremos dar a entender que el dopaje de MMs es por lo general muy sencillo, lo que en ocasiones supone un problema en algunos dispositivos de base orgánica, ya que es casi inevitable. Si tenemos en cuenta una MPc, aislante por naturaleza, la sensibilidad es tan elevada que hace imposible la medida de su conductividad intrínseca. Finalmente, conviene recalcar que todos estos fenómenos, sustento básico de los sensores conductimétricos, a diferencia de los MOS, ocurren a temperatura ambiente, lo cual supone una excepcional ventaja práctica.

El mecanismo de interacción gas-MM en un sensor conductimétrico se ilustra en la Figura 3,^[30] la cual incluye un ejemplo de respuesta genérica. El proceso de detección y transducción se fundamenta en los cambios de resistencia eléctrica del

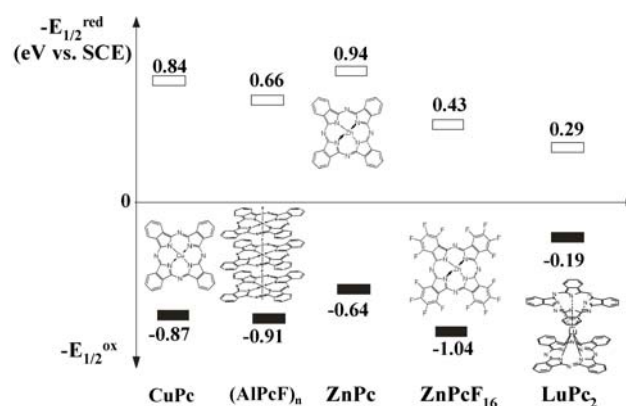


Figura 2. Potenciales estándar de oxidorreducción (vs. SCE) de algunos derivados de ftalocianina. A partir de ellos pueden estimarse los valores HOMO/LUMO, responsables de sus propiedades electrónicas (potencial de ionización, afinidad electrónica, etc.)

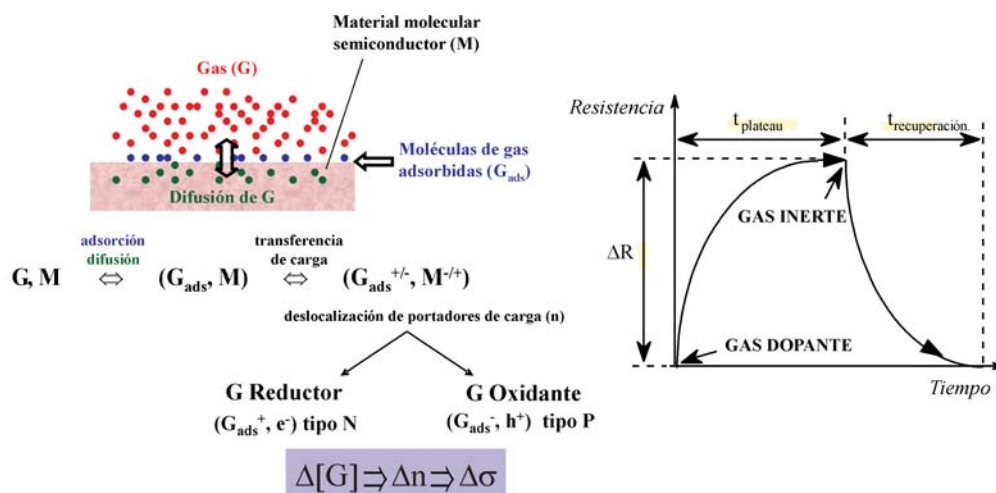


Figura 3. Mecanismo básico de detección de un sensor de gases basado en un material molecular M . En general, se entiende que una variación de concentración de gas ($\Delta[G]$) da lugar a una modificación en el número de portadores de carga de M (Δn), y, por ende, a un cambio en su conductividad ($\Delta\sigma$). Idealmente, la posterior introducción de un gas inerte de purga permitiría recuperar el estado inicial del sensor, como se muestra en el esquema de respuesta genérica de la derecha.

MM tras interactuar con un gas que posea ciertas propiedades redox, (*quimioresistor*).^[31] El dispositivo es muy simple, y consta de un material depositado sobre dos electrodos *interdigitados* separados únicamente varias micras o decenas de micras, entre los cuales se aplica una diferencia de potencial, normalmente constante (Figura 4a). En todo sensor de gases, la adsorción y difusión de las moléculas juega un papel capital en la detección,^[32] y ella depende críticamente de la estructura, morfología y composición química de la superficie de las películas delgadas (receptores).^[33]

Son muy numerosas las especies gaseosas analizadas mediante quimioresistores, muchas de ellas responsables directas de la contaminación atmosférica, como NO_2 ,^[18] O_3 ,^[34] NH_3 ,^[35] o los VOCs,^[36] con límites de detección compatibles con los niveles estipulados por los organismos de protección medioambiental y la salud.

Otros dispositivos electrónicos más sofisticados han sido implementados como método de transducción en el ámbito que nos ocupa, como son los OFETs. Su origen proviene de los sensores basados en MOSFETs, transistores de efecto campo que utilizan MOS como elementos sensibles.^[37] Una de las ventajas que pueden presentar con respecto a los quimioresistores es la posibilidad de obtener una detección de tipo multimodal, es decir, la utilización de más de un parámetro independiente derivado de las propiedades eléctricas del dispositivo, algo que no ocurre en el caso de resistencias.

Dos estructuras FET basadas en MMs han sido empleadas en el desarrollo de sensores de gases. Por un lado, aquéllas

que utilizan el MM como canal conductor (Figura 4a), usualmente denominados "molecular-FETs", y los basados en el Silicio, cuya "gate" o puerta es modificada por un MM, que es expuesto a la atmósfera (en general, "gate-modified" FETs o chem-FETs),^[19] (Figuras 4b y 4c).

Brevemente, en un molecular-FET, el MM es depositado en forma de película delgada (del orden de nanómetros de espesor) entre dos electrodos metálicos (Au), llamados fuente (de source, "S") y sumidero (de "drain", D) y sobre un material dieléctrico, muchas veces SiO_2 . El espesor del dieléctrico oscila los 1000–3000 Å y recubre a su vez otro electrodo que constituye la puerta (G) del FET. Para un MM tipo p , si se aplica un campo eléctrico negativo (V_{GS}) los portadores de carga positivos presentes en el semiconductor son atraídos hacia el dieléctrico, mientras que los electrones son repelidos, dando lugar a un canal conductor a lo largo del MM. He ahí el efecto campo. Pese a que el mecanismo difiere del que se da en MOSFETs, las ecuaciones que rigen su comportamiento son compatibles.^[38] Desarrollar estos conceptos escapa del objetivo del presente artículo, por lo que únicamente señalaremos que la variación de la densidad de portadores de carga libres en el MM tiene una influencia neta en las propiedades eléctricas del dispositivo. El efecto campo se exagera cuando se utilizan MM aislantes, como en ftalocianinas tipo NiPc, a diferencia de semiconductores como LuPc_2 .^[39] Ello da pie a la consecución de límites de detección de gases extremadamente bajos, menores incluso que en quimioresistores, ya de por sí altamente sensibles.

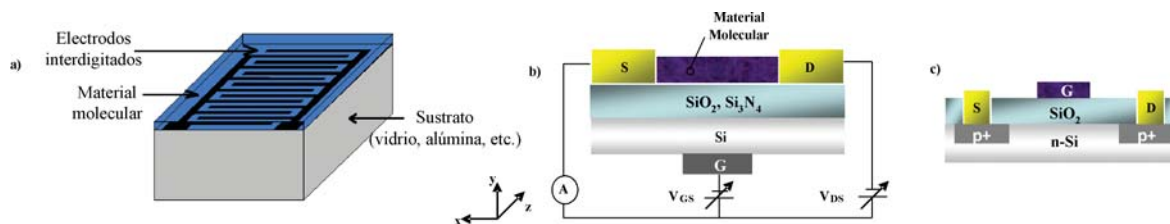


Figura 4. Esquemas de un quimioresistor (a) y de dos de los OFETs a base de MMs empleados como sensores de gases; b) un "molecular material-FET" y c) un "gate-modified" FET o chem-FET. S: fuente o "source"; D: drain o "sumidero"; G: puerta o "gate"; V_{GS} : tensión aplicada entre G y S; V_{DS} : tensión entre D y S.

Nuevos principios de transducción: heterouniones *pn* y MOCSERs

La evolución de la *Electrónica Orgánica* está indudablemente aportando un innegable beneficio en el desarrollo de nuevos transductores para sensores químicos. En particular, nuestro grupo de investigación está adaptando las propiedades de películas mixtas a partir de ftalocianinas al diseño de nuevos dispositivos sensoriales, como son los diodos u otros dispositivos más novedosos basados en el funcionamiento de los OFETs (los denominados MOCSER), tratados más adelante.

El uso de estructuras tipo diodo, es decir, dispositivos que únicamente permiten el paso de corriente eléctrica en un solo sentido al ser polarizados (fenómeno conocido como *rectificación*), es ciertamente interesante debido a la potencial variedad de parámetros eléctricos explotables como principio de transducción (hacia una detección *multimodal*). La literatura muestra un escaso número de sensores basados en diodos tipo Schottky (uniones rectificadoras *EI semiconductor*) y en muy raras ocasiones diodos *pn* (a partir de heterouniones entre materiales tipo *p* y *n*).^[40] todos ellos constituidos por semiconductores inorgánicos.^[41] Los polímeros conductores, en cierta medida atribuibles al enclave de los MMs, han sido asimismo empleados como receptores en sensores basados en diodos, en este caso Schottky.^[42]

Con respecto a los MMs, a la espera de la confirmación de la semiconductividad tipo *n* en MMs, no realizada hasta mediados de los 90,^[43] la caracterización de uniones *pn* era una experiencia pendiente. No obstante, en estos últimos años, su aplicación al desarrollo de dispositivos electroluminiscentes (OLEDs), células fotovoltaicas,^[44] e incluso OFETs^[45] ha sido y continúa siendo muy prolífica. En el terreno que nos ocupa, ¿cuál es el siguiente paso?, desde luego, intentar adaptarlo al ámbito de sensores de gases, si bien en este empeño las capacidades del dispositivo se asocian más a sus cualidades como sensor que a afinar la eficiencia desarrollada como tal. De hecho, en recientes investigaciones estamos demostrando que el aprovechamiento de los fenómenos eléctricos cualitativos que se dan en las interfases *E/MM* y/o *MM₁/MM₂*, partiendo de materiales con desiguales niveles

HOMO/LUMO y/o gaps (recordemos los ejemplos de la figura 2), augura interesantes aplicaciones en el campo. De manera prospectiva, nuestro grupo está considerando nuevas fuentes de información basadas, entre otras, en el uso de heterouniones *pn*.

Este propósito conlleva, por primera vez, la aplicación de estructuras sándwich a partir de semiconductores extrínsecos *n* y *p* como nuevo transductor en sensores: *Au / Ni(F₁₆Pc) / NiPc / Al* (Figura 5a). Hay que destacar que, en este dispositivo, las uniones *E/MM* juegan un papel clave en sus propiedades eléctricas, constituyendo una estructura híbrida Schottky-*pn*.

En la parte inferior de la Figura 5a se ilustra el comportamiento de uno de los dispositivos en cuestión durante la transición entre la exposición a un flujo gaseoso inerte de Ar y otro de NH₃. Dos fenómenos sobresalen de forma notable en esta experiencia: i) el considerable aumento de las corrientes directa e inversa desarrolladas por el dispositivo; ii) la variación sensible del potencial de la heterounión, es decir, el potencial límite a partir del cual la corriente directa (positiva) es incrementada de manera no lineal. Asimismo, el efecto rectificador disminuye en casi un 95%. En cambio, nunca se alcanza un patrón simétrico en ambos regímenes de polarización (en una resistencia, las corrientes negativas y positivas son totalmente simétricas). En conjunto, estamos hablando de la anteriormente citada detección multimodal y todo ello protagonizado, en resumidas cuentas, por la variación del potencial químico (nivel de Fermi) en la interfase de la heterounión tras la acción de un gas donador de electrones como NH₃, con la contribución de las propiedades del contacto Schottky *Al/NiPc*, principalmente en el régimen de corrientes negativas. Si lo que se pretende es obtener una detección y transducción selectiva frente a gases oxidantes, la solución es modificar la configuración del dispositivo, es decir, recubrir totalmente la película de Ni(F₁₆Pc) utilizando su homólogo no sustituido, tipo *p*, que quedaría totalmente expuesto a la atmósfera exterior. Pese a los excelentes resultados y potenciales aplicaciones de este dispositivo, su funcionamiento y características son complejas, y requieren aún investigaciones adicionales para aumentar su vida media, en especial la optimización de los contactos *E/MM*.

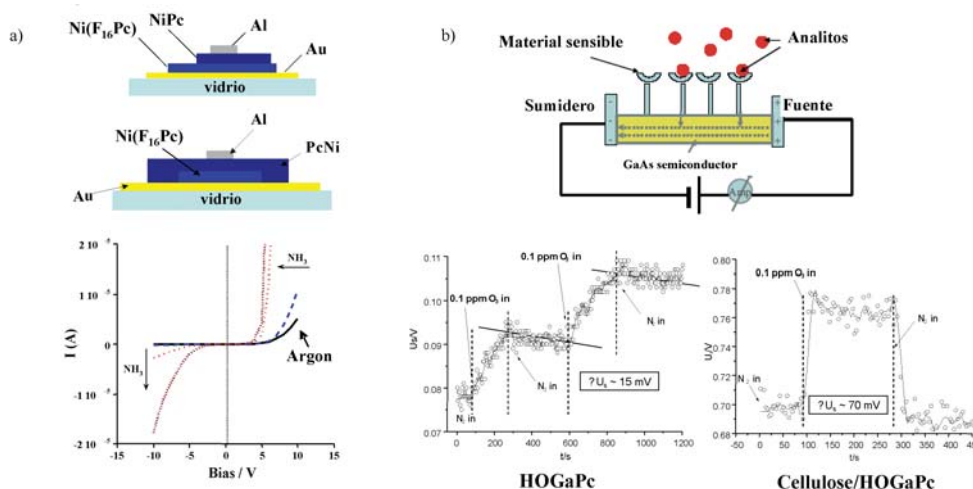


Figura 5. a) Esquema de dos dispositivos *Schottky-pn* a partir de NiPc, semiconductor extrínseco tipo *p* y Ni(F₁₆Pc), tipo *n*, con la respuesta $I=f(V)$ obtenida a partir de las estructura inferior al pasar de una atmósfera de Ar a una de NH₃ durante únicamente 3 minutos; b) Esquema genérico de un MOCSER. En la parte inferior se representan las variaciones en el potencial superficial (U_s) de un film HOGaPc/ITO (izquierda) y un film híbrido HOGaPc/celulosa/ITO (derecha) al ser sometidos a flujos alternos de N₂, inerte electrónicamente, y O₃, fuerte oxidante presente en la atmósfera.

Otro novedoso principio de transducción está constituido por los cambios en el potencial superficial o de contacto sufridos por un MM. Igualmente de carácter eléctrico, sin embargo el mecanismo de transporte de carga difiere radicalmente del existente en el seno del material en resistores y OFETs, cuya eficiencia está en ocasiones limitado a distancias nanométricas. Ello adquiere un protagonismo esencial en el llamado dispositivo MOCSER ("Molecularly Controlled Semiconductor Resistor")^[46], cuya estructura se esquematiza en la Figura 5b. Brevemente, se basa en el llamado *efecto-campo molecular cooperativo* (COMFE), definible como la variación de la resistencia del canal conductor del dispositivo gracias a la modificación del potencial electrostático de un film molecular estimulado por la acción de una especie química (cambio de momento dipolar del adsorbato). En la actualidad ya se conocen aplicaciones como sensor a partir de MOCSERs basados en MMs (protoporfirinas), en particular para la detección de NO, gas asociado a la prevención del ataque asmático.^[47] Con respecto a las Pcs, se avencinan interesantes aplicaciones, en este caso empleando películas nanométricas híbridas a partir de un versátil biopolímero como la celulosa, que actúa como soporte del MM, la Pc de hidroxigalio (HOGaPc), atractiva por sus peculiares propiedades fotoconductoras y estructurales. Las interacciones sinérgicas entre polímero y MM son críticas a la hora de obtener perfiles mejorados de reversibilidad y sensibilidad en las variaciones del potencial superficial (medidas por medio de una sonda de Kelvin) del film al ser sometido a flujos alternos de N₂ y O₃ (100 ppb), si se compara con la respuesta exhibida por un film de HOGaPc puro, directamente depositado sobre el electrodo,^[12] (Figura 5b, en la parte inferior).

Un nuevo concepto de sensor de líquidos: la lengua electrónica

La información sobre los cambios ambientales es recibida por los organismos vivos por medio de los sentidos. Ellos se encargan de percibir, reaccionar y analizar de forma especializada los diferentes estímulos provenientes de su entorno, y son sistemas tremendamente complicados. No obstante, los primeros intentos de emulación artificial se remontan ya los años 80,^[49] con la aparición del concepto de *nariz electrónica*. A comienzos de la siguiente década, este propósito se trasladó al estudio de problemas relacionados con el sabor, lo que derivó en el nacimiento del primer *sensor de sabor*,^[50] a la postre denominado *lengua electrónica*.^[51] Detallar la filosofía y conceptos de estos sistemas multi-sensor, íntimamente ligados a la inteligencia artificial, sería sin duda objeto de otro artículo, por lo que nos limitaremos a exponer los aspectos fundamentales de estas técnicas de corte analítico de nueva generación y su estrecho contacto con los MMs.

El objetivo de una lengua electrónica se aleja sensiblemente de la, en ocasiones, temida sustitución del hombre en su tarea de evaluar sensorialmente las propiedades organolépticas de un alimento o bebida. El fin es mucho más amplio y práctico, ya sea por la innegable ayuda que puede aportar en el control de calidad en la industria de la alimentación, o bien por su potencial aplicación en el estudio de muestras en las que su sabor no tenga absolutamente ningún interés (en general, para toda muestra multi-componente, compleja). No en vano, la analogía entre sistemas artificiales y biológicos se reduce al

mero diseño de su arquitectura funcional, como se muestra en la ilustración de la Figura 6.

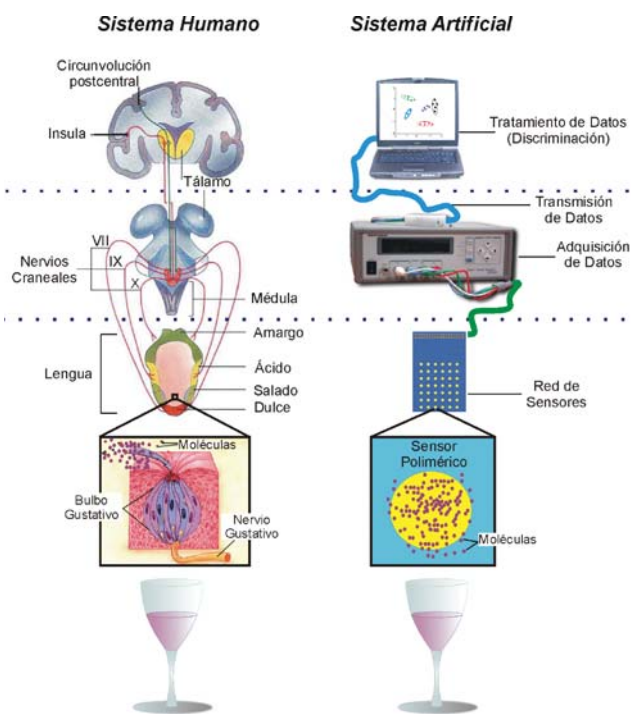


Figura 6. Analogía entre las arquitecturas funcionales del sistema fisiológico del gusto y de una lengua electrónica.

El término lengua electrónica no es ciencia-ficción. La definición IUPAC⁵² nos dice que se trata de *un sistema formado por una red de sensores con baja selectividad que utiliza procedimientos matemáticos avanzados para el tratamiento de señales basados en métodos de reconocimiento de pautas y análisis multivariante*. En otras palabras, se precisan sensores que posean perfiles de selectividad y sensibilidad solapados o cruzados que respondan de una manera sensible a un gran número de moléculas. Esta metodología, no clásica, aporta numerosas ventajas con respecto al uso individualizado de sensores selectivos. Ello sucede cuando se trata de valorar muestras líquidas complejas (p. e. vinos, aceites, zumos, etc.), en las que los compuestos químicos, además, interaccionan sinérgica y antagónicamente, lo que da lugar a un estado o cualidad global de la muestra unívoco (es decir, se analiza la muestra como un todo).

El corazón de una lengua electrónica está formado por la red de sensores que la constituyen. La literatura sitúa inequívocamente a los sensores electroquímicos como los más utilizados, ya sean *potenciométricos*, a partir de membranas poliméricas modificadas^[53] o *voltamétricos*, a base de electrodos metálicos.^[54] No obstante, las excepcionales propiedades electroactivas de la mayoría de los MMs permiten avanzar un paso más (Figura 7),^{[55],[56]} ya que su explotación como principio de operación proporciona importantes cantidades de información acerca de la muestra bajo estudio, además de un mayor control químico en la detección.

En esta tarea, hemos diseñado sensores voltamétricos basados en *electrodos químicamente modificados* (CMEs)^[57] a partir de películas de Langmuir-Blodgett,^[58] electrodos electroactivos de pasta de carbono (CPEE),^[59] o polímeros conductores fabricados por electrosíntesis.^[60]

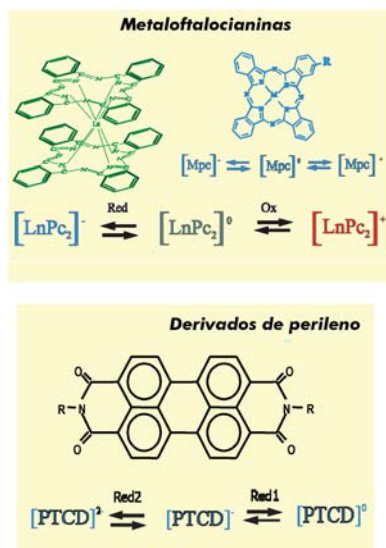


Figura 7. Procesos redox explotables como fuente de información en sensores basados en MMs, en este caso, derivados de *mono* y *bis*falocianina y derivados de perileno, en el caso de disoluciones de carácter acuoso (ventana electroactiva -1.0, +1.3V, vs Ag/AgCl). La conjunción de ambas fuentes posibilita la formación de redes de sensores híbridas capaces de suministrar mayores cantidades de información que las obtenidas individualmente.

A modo de ejemplo, en la Figura 8 se ilustra esquemáticamente el modo de operación de una serie de sensores CPEE modificados con tres derivados de $LnPc_2$ ($Ln = Pr, Gd, Lu$) frente a una muestra de vino tinto envejecida mediante diferentes métodos: en tanques de acero ("testigo"), en bodega de roble ("barricas"), en presencia de virutas de madera ("virutas") y en contacto con travesaños de madera de roble ("travesaños"). Los voltamperogramas ofrecen informaciones electroquímicas de diferente naturaleza: los procesos etiquetados I y III, asociados a los procesos de oxidorreducción característicos de las $LnPc_2$ (véase la Figura 7) y el proceso II, atribuido al contenido en moléculas antioxidantes (taninos y otros polifenoles) inherente a la muestra de vino.

A esta ya de por sí rica información, hay que añadir la interacción entre ambas fuentes, es decir, la influencia ejercida por una muestra tan químicamente compleja como es un vino tinto (pH, azúcares reductores, iones, etc.) en la electroquímica de las Pcs, así como la recíproca acción electrocatalítica de éstas, ambas a su vez variables en función del contenido de cada muestra. Como consecuencia de ello, la red de sensores

recopila una especie de *huella dactilar* de las muestras que servirán para su discriminación y clasificación.

Tal información supone una matriz de datos enormemente compleja, por lo que la identificación de un patrón medido debe realizarse utilizando un software o algoritmo de reconocimiento que compare dicho patrón con aquellos almacenados en la memoria durante una etapa de aprendizaje, como analogía al sentido fisiológico del gusto de los mamíferos. Entre los métodos de reconocimiento estadísticos usualmente empleados, destacaremos el análisis de componentes principales (PCA), la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) y las redes neuronales (NN).^[4] Estos tratamientos de las señales colectadas por los sensores permiten realizar, de una manera rápida y objetiva, discriminaciones y clasificaciones entre muestras, e incluso estimaciones o predicciones de parámetros individuales característicos (p. e. análisis químico multi-componente, predicción de los atributos organolépticos establecidos por un panel de cata de vino experimentado, etc.).

Estos prototipos de lengua electrónica basados en MMs han permitido elucidar problemas de enorme interés enológico tales como, entre otros, la discriminación de vinos según su origen geográfico,^[61] variedad de uva^[62] la influencia de diferentes robles y su tostado en su envejecimiento en barrica,^[63] así como la detección de adulteraciones,^[64] fraudes,^[65] etc., además de otros asociados a las características organolépticas de otro producto de interés nacional como el aceite de oliva virgen.^[66]

Conclusiones

¿Por qué es importante desarrollar nuevos sensores? La monitorización en tiempo real de una especie química o conjunto de moléculas en un medio líquido o gaseoso es imprescindible en aplicaciones medioambientales, biomédicas e industriales.

En cuanto al rol de los materiales moleculares, la gran mayoría de compuestos orgánicos electroactivos son potenciales candidatos a la formación de sensores químicos, ya que sus propiedades pueden variar notablemente como respuesta a los cambios que ocurren en su entorno químico. Ello ocurre tanto en el caso de *moléculas* individuales (en función de su estructura electrónica) como formando un *material* molecular (en función de la nano-estructura del sólido). En sensores de gases, las respuestas dependen de múltiples parámetros, a saber: la afinidad electrónica del gas bajo análisis (donador o aceptor), el material molecular seleccionado, la estructura cristalina o amorfa de las películas que forman el receptor del

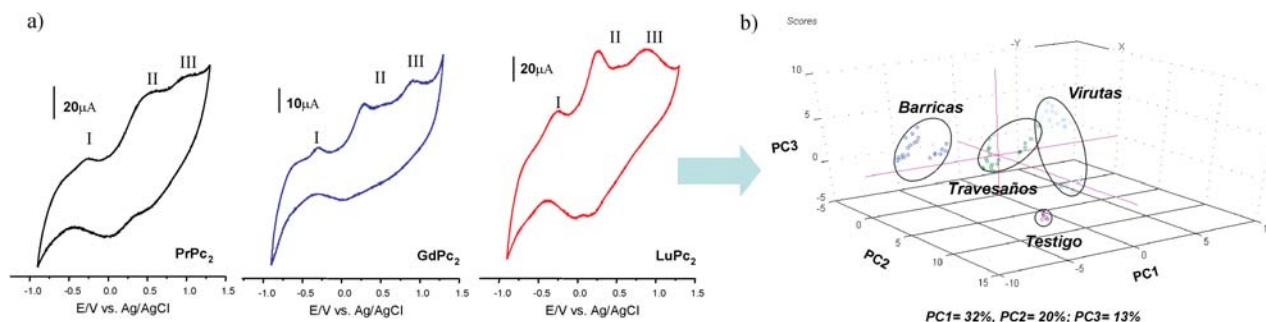


Figura 8. a) Voltamperogramas cíclicos de un vino tinto registrados por tres CPEE a base de *bis*falocianinas de lantánidos; b) PCA resultante del análisis de una serie de vinos únicamente diferenciados por el método de envejecimiento empleado, mostrando un elevado grado de discriminación. PC1-PC3 son variables independientes que contienen la mayor cantidad de información de la tabla multivariante de datos generada por las señales de los sensores, la cual debe ser exhaustivamente reducida y tratada para extraer la información relevante allí contenida.

sensor, sin olvidar las interferencias provocadas por otras especies presentes en la atmósfera. Para optimizar la eficiencia del material como elemento sensible, se pueden diseñar diferentes dispositivos transductores (eléctricos, ópticos, etc.), gracias a la elevada capacidad de procesamiento y a la amplia batería de propiedades físicas y químicas exhibidas por los materiales moleculares.

Finalmente, los materiales moleculares tienen mucho que aportar en el ámbito de sensores de líquidos, ya sea selectivos o formando parte de redes de sensores inespecíficos, en las denominadas narices y lenguas electrónicas.

Agradecimientos


Quiero expresar mi más sincera gratitud a M^a Ángeles Herranz por la invitación a escribir este artículo. Los profesores María Luz Rodríguez Méndez y José Antonio de Saja, de la Universidad de Valladolid, y los doctores Marcel Bouvet y Manuel Rei Vilar, de las Universidades Pierre et Marie Curie (Paris 6) y Paris Diderot (Paris 7), respectivamente, serán eternamente agradecidos por su tutoría, saber hacer y ante todo amistad. Gracias igualmente al apoyo económico ofrecido por los organismos MCyT (España), *Ville de Paris y Agence Nationale de la Recherche*, A. N. R., (Francia) y la UE.

Bibliografía

- [1] a) M. Bouvet, A. Pauly, *Molecular Material-based Gas Sensors*, en *The Encyclopedia of Sensors*, **2006**, 6, 227–270. Eds. C. A. Grimes, E. C. Dickey, M. V. Pishko. Ed. Am. Sci. Publ. California. USA; b) M. L. Rodríguez-Méndez, *Sensing Properties of Phthalocyanines*, en *The Encyclopedia of Sensors*, **2006**, 9, 111–134. Ed. Am. Sci. Publ. California. USA.
- [2] M. J. Madou, S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, Boston, **1989**.
- [3] <http://www.cordis.lu>
- [4] P. C. Jurs, G. A. Bakken, H. E. McClelland, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2649–2678.
- [5] J. Simon, P. Bassoul, *Design of Molecular Materials*, Wiley, **2000**.
- [6] Y. Gorbunova, M. L. Rodríguez-Méndez, L. Tomilova, J. A. de Saja, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1443–1447.
- [7] S. M. Critchley, M. R. Willis, M. J. Cook, J. McMurdo, Y. Maruyama, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 157–159.
- [8] M. Wang, Y. L. Yang, K. Deng, C. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *439*, 76–80.
- [9] W. J. Doherty, R. Friedlein, W. R. Salaneck, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 2724–2729.
- [10] T. R. E. Simpson, D. A. Russel, I. Chambrier, M. J. Cook, A. B. Horn, S. C. Thorpe, *Sens. Actuators B: Chem* **1995**, *29*, 353–357.
- [11] Z. Sun, H. Tachikawa, *Anal. Chem.* **1992**, *62*, 1112–1117.
- [12] V. Parra, M. Rei Vilar, N. Battaglini, A. M. Ferraria, A. M. Botelho do Rego, S. Boufi, M. L. Rodríguez-Méndez, E. Fonavs, I. Muzikante, M. Bouvet, *Langmuir* **2007**, *23*, 3712–3722.
- [13] A. W. Snow and W. R. Barger, en *Phthalocyanines. Properties and Applications* (C. C. Leznoff and A. B. P. Lever Eds.), **1989**, *1*, 341. VCH, New York.
- [14] Informe del 14 de septiembre de 1967 del Consejo Europeo.
- [15] M. De Bortoli, S. Kephelopoulos, S. Kirchner, H. Schauenburg, H. Vissers, *Indoor Air* **1999**, *9*, 103–116.
- [16] G. Guillaud, J. Simon, J. P. Germain, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 1433–1484.
- [17] M. Bouvet, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 366–373.
- [18] J. A. de Saja, M. L. Rodríguez-Méndez, *Adv. Coll. Interface Sci.* **2005**, *116*, 1–11.
- [19] G. Brina, G. E. Collins, P. A. Lee, N. R. Armstrong, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2357–2365.
- [20] M. C. Petty, *Biosens. Bioelectr.* **1995**, *10*, 129–134.
- [21] a) N. B. Mckeown, *Phthalocyanine Materials-Synthesis, Structure and Functions*, Cambridge Univ. Press: Cambridge **1998**. b) G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Comm.* **2007**, *20*, 2000–2015.
- [22] D. Dini, M. Hanack, en *The Porphyrin Handbook*, **2003**, *107(17)*, 1–31. Eds. K. M. Kadish, R. Guilard, K. Smith, Academic Press, NY.
- [23] R. D. Gould, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 237–274.
- [24] K. A. Miller, R. D. Yang, M. J. Hale, J. Park, B. Fruhberger, C. N. Colesniuc, I. K. Schuller, A. C. Kummel, W. C. Trogler, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 361–366.
- [25] M. Bouvet, J. Simon, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 299–302.
- [26] a) L. E. Lyons, *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1717. b) M. L'Her, A. Pondaven, en *The Porphyrin Handbook*, **2003**, *104(16)*, 117–163. Eds. K. M. Kadish, R. Guilard, K. Smith, Academic Press, NY.
- [27] M. Bouvet, en *The Porphyrin Handbook*, **2003**, *119(19)*, 37–103. Eds. K. M. Kadish, R. Guilard, K. Smith, Academic Press, NY.
- [28] R. Madru, G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, C. Clarisse, M. Le Contellec, J.-J. André, J. Simon, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *142*, 103–105.
- [29] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210–1212.
- [30] M. Passard, A. Pauly, J. P. Blanc, S. Dogo, J. P. Germain, C. Maleysson, *Thin Solid Films* **1994**, *237*, 272–276.
- [31] G. Tollin, D. R. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1013–1019.
- [32] J. D. Wright, *Prog. Surf. Sci.* **1989**, *31*, 1–60.
- [33] Inevitablemente, en el estado inicial de todo sensor de gases, una buena parte de su superficie está ya ocupada por moléculas presentes en su atmósfera.
- [34] J. Brunet, A. Pauly, L. Mazet, J. P. Germain, M. Bouvet, B. Malezieux, *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 28–35.
- [35] V. Parra, M. Bouvet, J. Brunet, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Thin Solid Films*, pendiente de publicación. **2008**.
- [36] a) N. Gutiérrez, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Sens. Actuators B: Chem* **2001**, *77*, 437–442; b) M. L. Rodríguez-Méndez, Y. Gorbunova, J. A. de Saja, *Langmuir* **2002**, *18*, 9560–9565.
- [37] I. I. Lundström, A. Spetz, F. Winqvist, U. Ackelid, H. Sundgren, *Sens. Actuators B: Chem.* **1990**, *1*, 15–20.
- [38] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*. Wiley, NY **1969**.
- [39] G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, J. Simon, M. Bouvet, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 503–506.
- [40] a) E. Traversa, A. Bearzotti, M. Miyayama, H. Yanagida, *Sens. Actuators B: Chem.* **1995**, *24–25*, 714–718; b) H. L. Tuller, M. Ilcak, U.S. Pat. Appl. Publ., US 2003193073, **2003**.

- [41] a) L. Talazac, F. Barbarin, C. Varenne, Y. Cuminal, *Sens. Actuators B: Chem.* **2001**, *77*, 447–454, L. Talazac, F. Barbarin, C. Varenne, L. Mazet, S. Pellier, S. Soulier, *Sens. Actuators B: Chem* **2002**, *83*, 149–159.
- [42] J. Janata, M. Josowicz, *Nature Mater.* **2003**, *2*, 19–24.
- [43] G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, D. Fichou, C. Noguez, X. Pan, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 242–245.
- [44] Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953–1010.
- [45] H. Wang, J. Wang, H. Huang, X. Yan, D. Yan, *Org. Electron.* **2006**, *7*, 369–374
- [46] D. Cahen, R. Naaman, Z. Vager, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1571–1578.
- [47] M. Rei Vilar, J. El-Beghdadi, F. Debontridder, R. Naaman, A. Arbel, A. M. Ferraria, A. M. Botelho Do Rego, *Mat. Sci. Eng. C* **2006**, *26*, 253–259.
- [48] K. Yamasaki, O. Okada, K. Inami, K. Oka, M. Kotani, H. J. Yamada, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 13–19.
- [49] K. Persaud, G. H. Dodd, *Nature* **1982**, *299*, 352–355.
- [50] K. Hayashi, M. Yamanaka, K. Toko, K. Yamafuji, *Sens. Actuators B: Chem* **1990**, *2*, 205–213.
- [51] Y. G. Vlasov, A. V. Legin, A. Rudnitskaya, C. Di Natale, A. D'Amico, *Russ. J. Appl. Chem.* **1996**, *69*, 848–853.
- [52] Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya, C. Di Natale, A. D'Amico, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1965–1983.
- [53] a) K. Toko, *Biosens. Bioelectron.* **1998**, *13*, 701–709; b) Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 136–146.
- [54] F. Winqvist, C. Krantz-Rülcker, I. Lundström, *MRS Bull.* **2004**, *29*, 726–731.
- [55] a) V. Parra, T. del Caño, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, R. F. Aroca, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 358–364; b) V. Parra, T. del Caño, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, M. Bouvet, Y. Shirota, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2266–2273.
- [56] A. B. P. Lever, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 488–499.
- [57] W. Kutner, J. Wang, M. L'Her, R. P. Buck, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1301–1318.
- [58] A. Arrieta, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Sens. Actuators B: Chem.* **2003**, *95*, 357–365.
- [59] M. L. Rodríguez-Méndez, A. A. Arrieta, V. Parra, A. Bernal, A. Vegas, S. Villanueva, R. Gutiérrez-Osuna, J. A. de Saja, *IEEE Sensors J.* **2004**, *4*, 348–354.
- [60] A. A. Arrieta, C. Apetrei, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4543–4551.
- [61] V. Parra, T. Hernando, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 5177–5185.
- [62] V. Parra, A. A. Arrieta, J. A. Fernández-Escudero, H. García, C. Apetrei, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Sens. Actuators B: Chem* **2006**, *115*, 54–61.
- [63] V. Parra, A. A. Arrieta, J. A. Fernández-Escudero, M. Iñiguez, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. De Saja, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *563*, 229–237.
- [64] V. Parra, A. A. Arrieta, J. A. Fernández-Escudero, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Sens. Actuators B: Chem.* **2006**, *118*, 448–453.
- [65] C. Apetrei, I. M. Apetrei, I. Nevares, M. del Álamo, V. Parra, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2588–2594.
- [66] C. Apetrei, M. L. Rodríguez-Méndez, V. Parra, F. Gutiérrez, J. A. de Saja, *Sens. Actuators B: Chem* **2004**, *103*, 145–152.

~ WANTED ~
FOAM DEWARS



DEVELOPED AT THE ADVANCE LIGHT SOURCE SYNCHROTRON.
CALIFORNIA.
TRANSFER AND PROCESSING CRYOGENIC SAMPLES. EASIER TO
HANDLE AND SAFER THAN TRADITIONAL DEWARS.

- ◊ LOW THERMAL MASS.
- ◊ LESS LIQUID NITROGEN BOILOFF.
- ◊ LOW MOISTURE ABSORPTION COEFFICIENT.

500ml (65€*), 800ml (85€*) and 1800ml (125€*)
*IVA 16% not included

FIND THEM AT
WWW.DIFFRACTIA.COM OR FAX TO
+34.91.14.13.244 WITH REFERENCE FOAM DEWARS,
VOLUME AND QUANTITY.

REWARD 10% OFF¹
¹Valid till June'08