



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 35 182 A1** 2004.02.12

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 35 182.1**
(22) Anmeldetag: **01.08.2002**
(43) Offenlegungstag: **12.02.2004**

(51) Int Cl.7: **B82B 3/00**
C01F 11/00, C09K 11/08, G01N 33/533,
G01N 33/68, H01B 1/00, C07C 53/132,
C07F 17/00

(71) Anmelder:
Albert-Ludwigs-Universität, 79106 Freiburg, DE

(72) Erfinder:
Nann, Thomas, Dr., 79112 Freiburg, DE; Riegler,
Jürgen, 79117 Freiburg, DE

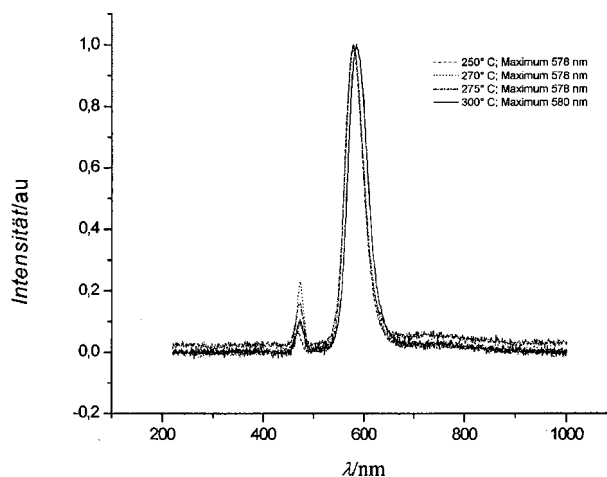
(74) Vertreter:
HERTIN Anwaltssozietät, 10707 Berlin

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln, insbesondere Halbleiternanopartikeln. Erfindungsgemäß werden als Metallquelle Naphtenate oder Metallocene verwendet, wodurch eine Synthese unter milden Bedingungen ermöglicht wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln auf der Basis von metallorganischen Verbindungen und Derivaten davon.

[0002] Der Grenzbereich zwischen Molekülclustern und Volumenkristallen ist seit einiger Zeit im Blickpunkt wissenschaftlichen Interesses. Durch gezielte Herstellung von Partikeln, Schichten und dreidimensionalen Strukturen, mit Ausdehnungen von 1 nm - 500 nm, entstehen Materialien mit chemischen und physikalischen Eigenschaften, die sich von denen makroskopischer Materialien unterscheiden.

[0003] Halbleiternanokristallite mit Durchmessern von 1 nm – 5 nm emittieren absorbiertes Licht mit einer Energie, die umgekehrt proportional zu ihrem Durchmesser ist. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass sich mit wachsender Clustergröße die bekannte Halbleiterbandstruktur aus Molekülorbitalen entwickelt [1, 2, 3]. Bei diesem "quantum size effect" genannten Phänomen entspricht die Energie des ausgestrahlten Lichtes der Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband des Halbleiternanopartikels [4, 5]. Die Unschärfe der Wellenlänge des emittierten Photons wird dabei von der Dispersität der Durchmesser bestimmt. Nicht zuletzt wegen der möglichen Anwendungen dieser optoelektronischen Eigenschaften beim Diodenbau oder für das Labeln von Biomolekülen haben die Halbleiternanokristallite in den letzten Jahren an Bedeutung in der aktuellen Forschung gewonnen [6, 7, 8, 9].

[0004] Für den späteren kommerziellen und industriellen Einsatz von Halbleiternanopartikeln ist es nötig sie zuverlässig, in genügender Ausbeute und mit definierten Eigenschaften, möglichst monodispers, zu synthetisieren. Hierzu wurden diverse Syntheserouten vorgeschlagen: darunter sol-gel Prozesse [10], Synthesen in der Gasphase [11] und Arbeiten mit verschiedenen Organometallverbindungen [12, 13, 14].

[0005] Bawendi, Guyot-Sionnest und Alvisatos nutzten für die Synthese von beispielsweise Cadmiumselenid-Nanopartikeln ein System aus elementarem Selen und Dimethylcadmium, das in einer Trioctylphosphin / Trioctylphosphinoxid – Matrix (TOP/TOPO Matrix) bei hohen Temperaturen unter Inertatmosphäre zur Reaktion gebracht wurde [12, 13, 15].

[0006] Die allgemein weitverbreitete Synthese von Cadmiumselenid-Nanopartikeln nach der Methode von Alvisatos und Bawendi besitzt einige Nachteile, die auf die Verwendung von Dimethylcadmium zurückzuführen sind. Dimethylcadmium (DMCd) ist die erste, gleichzeitig aber auch ungünstigste aller bisher publizierten Cadmiumquellen. DMCd ist schwer und nur in kleinen Mengen herzustellen, explodiert heftig bei Kontakt mit Wasser oder Sauerstoff, ist so instabil, dass es während der Verarbeitung zerfällt und kommerziell quasi unverfügbar ist. Daraus ergeben sich für die Synthese die Nachteile, dass es nur in kleinen Mengen handhabbar (ansonsten ist der Umgang zu gefährlich) und keine reproduzierbare Synthese möglich ist und dass hohe Reaktionstemperaturen ($> 300^\circ\text{C}$) notwendig sind. Cadmiumhaltige Nanopartikel sind mit dieser Methode nicht reproduzierbar mit identischen Eigenschaften darzustellen, was ebenfalls auf die unterschiedlichen Qualitäten der diversen Dimethylcadmiumchargen zurückzuführen sein könnte.

[0007] Peng und Peng stellten eine Synthese von Cadmiumselenid-Nanopartikeln vor, in der sie Cadmiumoxid als Cadmiumquelle einsetzten [16]. Die hohe Qualität ihrer so gewonnenen Partikel, führten sie auf die geringere Reaktivität von Cadmiumoxid im Vergleich zu Dimethylcadmium, eine daraus resultierende Keimbildungsverzögerung und eine geringere Injektionstemperatur zurück. Die Verwendung von z.B. CdO oder CdAc₂ ist zwar gegenüber der Verwendung von Dimethylcadmium bevorteilt (es ist z.B. ungefährlicher; gleichzeitig ist auch die Reaktionsführung kontrollierbarer); gleichwohl bestehen immer noch Nachteile, weil kostspielige Additive notwendig sind und die Reaktionstemperaturen immer noch über 260°C , dem Weichpunkt von Teflon, liegen.

[0008] Dies zeigt, dass die Synthese von Nanopartikeln nur bei extremen Bedingungen erfolgen kann, die in der Praxis nur schlecht, unwirtschaftlich, uneffizient und u.U. auch nur unter Gefahren zu handhaben sind. Die allgemeine Synthese von II-VI Nanopartikeln verläuft in der Regel so, dass ein „koordinierendes“ Medium unter Schutzgas erhitzt wird und dann eine Lösung der Reaktionsvorstufen zugespritzt wird. Alternativ kann auch einer der Reaktanden vorgelegt werden. Nach der Nukleation von Nanopartikeln erfolgt eine Wachstumsphase, bei der die Partikel bis zur gewünschten Größe wachsen gelassen werden (vgl. z.B. [17]).

[0009] Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Möglichkeit der wirtschaftlich effektiven Synthese von Nanopartikeln unter milden Bedingungen zu schaffen.

[0010] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

[0011] Erfindungsgemäß werden danach als Metallquelle aromatische metallorganische Verbindungen oder Metallocene eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Naphtenate, z.B. Cadmiumnaphtenat, Cobaltnaphtenat oder auch Zinknaphtenat.

[0012] Der Einsatz von Cadmiumnaphtenat als Cadmiumquelle zur Herstellung von Cadmiumhaltigen Nanopartikeln ist bevorteilt, da Cadmiumnaphtenat – im Gegensatz zu Dimethylcadmium – nicht pyrophor, beständig gegen Luftsauerstoff, und leicht handhabbar ist. Cadmiumnaphtenat ist ferner preiswert und kann ohne Additive angewandt werden, es ist ungefährlich und leicht handhabbar, die Synthese kann exakt kontrolliert werden. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der Tatsache, dass die Reaktion bei deutlich niedrigeren Temperaturen

gegenüber dem Stand der Technik nämlich unterhalb von 260° C verläuft, was für die großtechnische Synthese wichtig ist, weil Teflon (Bestandteil vieler Apparaturen) ab 260°C erweicht. Dadurch ist Cadmiumnaphtenat als Cadmiumquelle, im Hinblick auf ein späteres „scale up“ der Synthese sehr gut geeignet. Durch die Verwendung von Cadmiumnaphtenat als Cadmiumquelle kann die Synthese reproduzierbar, definiert, ungefährlich und preiswert geführt werden.

[0013] Durch die Erfindung wird eine Substitutionsmöglichkeit der üblicherweise als Cadmiumquelle für die Herstellung von cadmiumhaltigen Nanopartikeln verwendeten Vorstufen geschaffen. Dadurch gestaltet sich die Darstellung der Nanopartikelsynthese wesentlich einfacher und preiswerter. Cadmiumnaphtenat ist lange haltbar und ist beständig gegen Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit. Es ist leicht handhabbar und ermöglicht deshalb auch im großtechnischen Maßstab die definierte Herstellung cadmiumhaltiger Nanopartikel unter relativ milden Bedingungen, mit monodispersen Durchmessern und damit exakt einstellbaren Emissionswellenlängen.

[0014] Das gleiche gilt analog für die Herstellung anderer Metall-Nanopartikel, z.B. zur Herstellung von Cadmium-, Cobalt- und Zink-Nanopartikeln. Andere Naphtenate mit anderen Metallen als Precursor sind denkbar.

[0015] In Abhängigkeit der Wachstumstemperatur gelingt es Partikel mit spezifischen Wellenlängen und in definierten Zeitabständen zu synthetisieren. Das bedeutet, je tiefer die Temperatur gewählt wird, desto länger verzögert sich die Nukleation und die Wachstumsgeschwindigkeit, so dass den Partikeln mehr Zeit gegeben werden muss, bis sie zu bestimmten Größen bzw. Wellenlängen angewachsen sind. Die Wahl einer höheren Reaktionstemperatur führt dazu, dass sich schneller Keime bilden, diese schneller wachsen und den gewünschten Durchmesser somit schneller erreichen.

[0016] Es zeigt sich, dass bei einer höheren Reaktionstemperatur die Partikel monodisperser bezüglich ihres Durchmessers anfallen und damit die Emission schärfer wird. Die hier entwickelte Synthese bietet eine Darstellungsmethode von cadmiumhaltigen Nanopartikeln die sie einfach, schnell und zuverlässig zugänglich macht. Im Vergleich zu anderen Methoden weist sie die bislang mildesten und reproduzierbarsten Bedingungen auf.

[0017] Die derart hergestellten Nanopartikel eignen sich als Macker für Biomoleküle, beispielsweise – aber nicht ausschließlich – für Peptide, Proteine, Antikörper, Nukleinsäuren oder Enzyme. Aufgrund der Photolumineszenz der Nanopartikel lassen sich Biomoleküle mit diesen Nanopartikeln markieren („labeln“) und deren An- oder Abwesenheit in biologischen Systemen in vivo oder in vitro hochgradig effektiv detektieren. So kann selbst ein einziger Nanopartikel nachgewiesen werden. Sie weisen im Vergleich zu herkömmlichen Markierungsmethoden für Biomoleküle, beispielsweise radioaktiven Markierungen Vorteile auf, da die Verwendung derartiger Markierungen aufgrund der behördlichen Auflagen bei radioaktiven Versuchen aufwendiger und in der Regel auch sehr kostenintensiv sind. Im Gegensatz zu herkömmlichen Fluoreszenzmarkierungen ermöglichen die erfindungsgemäßen Nanopartikel einen wesentlich empfindlicheren Nachweis und sind mithin ebenfalls bevorteilt. Gleichermaßen lassen sich die erfindungsgemäßen Nanopartikel auch zur Markierung bei physikalisch-chemischen Verfahren einsetzen. Ferner kommt neben dem Einsatz in der Biotechnologie, Medizin, Biochemie auch die Verwendung bei Leuchtstoffen, Farbstoffen, Solarzellen oder zahlreiche weitere elektro-optische Applikationen in Betracht.

[0018] Die Größe der nach diesem Verfahren hergestellten Nanopartikel variiert und resultiert aus der Keimbzw. Wachstumsgeschwindigkeit, die wiederum von der Reaktionstemperatur abhängig ist. Die Wachstumszeit, die nach der Nukleation beginnt, hängt von der Wachstumstemperatur ab und kann von Sekunden bis zu Tagen dauern. Üblicherweise wird die Wachstumstemperatur so gewählt, dass das Partikelwachstum in einigen Minuten bis wenigen Stunden abgeschlossen ist. Bevorzugte Durchmesser der Nanopartikel liegen zwischen 0,5 nm und 15-20 nm. Besonders bevorzugt sind Nanopartikel mit einem Durchmesser von 1 bis 5 nm.

[0019] Als bevorzugte Reaktionstemperatur hat sich ein Temperaturbereich zwischen 60°C und 300°C erwiesen, besonders bevorzugt allerdings zwischen 150°C und 250°C.

[0020] In diesem Temperaturbereich erfolgt beispielsweise die Präparation von Nanopartikeln mit Cadmiumnaphtenat. Üblicherweise werden ein oder mehrere Reaktionsvorstufen (z.B. in Lösung gebrachtes Selen) bei einer Temperatur 10-30K über der Wachstumstemperatur zugespritzt. Die Synthese verläuft typischerweise in einem koordinierenden Medium wie Trioctylphosphinoxid (TOPO), Trioctylamin (TOA), Hexadecylamin (HDA) oder in anderen Aminen, Phosphinoxiden, Carbonsäuren o.ä.

[0021] Die Emissionsmaxima der beispielsweise derart synthetisierten Cadmiumselenid-Nanopartikel liegen zwischen 490 nm und 700 nm.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Herstellung einer Vielzahl von Nanopartikeln geeignet, nicht nur den beschriebenen Seleniden, sondern auch Telluriden, wie z.B. Cadmiumtelluriden, aber grundsätzlich auch für alle sogenannten II-VI Halbleiternanopartikel wie CdS, CdSe, CdTe, ZnS etc.. Im Sinne der Erfindung werden auch ausdrücklich Legierungen wie beispielsweise (aber nicht ausschließlich) CdZnS, HgCdSe, MnZnO o.ä. als erfindungsgemäße Nanopartikel angesehen.

[0023] Weitere vorteilhafte Maßnahmen sind in den übrigen Unteransprüchen enthalten. Die Erfindung ist in den anliegenden Zeichnungen dargestellt und wird nachfolgend auch anhand von Beispielen und Versuchsrei-

hen zur Parameteroptimierung näher beschrieben. Es zeigt:

[0024] **Fig. 1** Fluoreszenzspektren von Cadmiumselenidnanopartikeln. Bei gleichen Bedingungen bezüglich Reaktionszeit (fünf Minuten) und Reaktionstemperatur (250°C) und diversen Injektionstemperaturen.

[0025] **Fig. 2** Reaktionstemperaturabhängigkeit der Emissionsmaximalage der gebildeten Cadmiumselenidnanopartikel.

[0026] **Fig. 3** Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und Temperatur bei der sie gebildet werden.

[0027] **Fig. 4** Transelektronenmikroskopiebilder von Cadmiumselenidnanopartikeln, die bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen gebildet wurden. a 180°C, b 200°C, c 220°C, d 250°C.

[0028] **Fig. 5** Abhängigkeit der Emissionsmaxima von Cadmiumselenidnanopartikeln von der Reaktionszeit bei konstanter Reaktionstemperatur (250°C).

[0029] **Fig. 6** Direkte Abhängigkeit der Emissionsmaxima der Cadmiumselenidnanopartikel von der Reaktionszeit.

[0030] **Fig. 7** Abhängigkeit der Bildung von Cadmiumselenidnanopartikeln von der Zeit bei verringerter Reaktionstemperatur (220°C).

Ausführungsbeispiel

[0031] 261 mg Cadmiumnaphtenat (17.2%) (entspricht 0.4 mmol Cadmium) werden mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) auf 4 g Gesamtgewicht aufgefüllt. Dieses Gemisch wird in einem Schlenkkolben unter ständigem Evakuieren und Wieder-Belüften unter N₂ auf 200°C erwärmt. Anschließend wird die Lösung in Inertatmosphäre bis auf die gewünschte Injektionstemperatur (z. B. 250°C) erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 41 mg (0.51 mmol) Selen gelöst in 2.4 ml (Trioctylphosphin) TOP injiziert. Der Reaktionsmischung wird erlaubt sich auf die gewünschte Wachstumstemperatur (z. B. 220°C) abzukühlen. Bei dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch so lange gerührt, bis die Partikel die gewünschte Größe erreicht haben (z. B. ca. 5 min für 3 nm). Anschließend lässt man auf 80°C abkühlen und fällt die entstandenen Nanopartikel mit trockenem Methanol. Die Partikel werden zentrifugiert, mit Methanol gewaschen und in CHCl₃ redispersiert. Die so gewonnenen Cadmiumselenidnanopartikel werden mittels Fluoreszenzspektroskopie und Transelektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert.

[0032] Die Ausbeuten solcher Präparationen hängen ganz entscheiden von den gewählten Syntheseparametern ab. Die erfindungsgemäßen Nanopartikel werden als Keime aus den Edukten gebildet, wobei nach und nach die Edukte verbraucht werden; beispielsweise (zur Veranschaulichung):

Zeitpunkt	t=0 min:	Edukt 100% - keine Partikel.
	t=1 min:	Edukt 50% - Partikel mit 2 nm Durchmesser.
	t=5 min:	Edukt 25% - Partikel mit 3 nm Durchmesser.
	USW.	

[0033] Die Ausbeute hängt also von der gewünschten Partikelgröße ab. Im folgenden wird die Optimierung der Syntheseparameter beschrieben. Aus der Optimierung sind unmittelbar auch die Vorteile der Erfindung erkennbar:

[0034] 1. Als erstes wurde der Einfluss der Temperatur, bei der das Selen in die Reaktionslösung gebracht wird auf die physikalischen Eigenschaften der hieraus gewonnen Partikel untersucht. Hierzu wurde das in TOP gelöste Selen bei Temperaturen von 250°C, 270°C, 275°C und 300°C zu dem Cadmiumnaphtenat/TOPO Gemisch injiziert. Bei vier Experimenten wurde die Reaktionstemperatur für jeweils fünf Minuten nach der Injektion konstant bei 250°C gehalten. Anschließend wurden die Partikel isoliert, gereinigt und mittels Fluoreszenzspektroskopie und Transelektronenmikroskopie (TEM) analysiert. **Fig. 1** zeigt die Fluoreszenzspektren von vier Proben. Die Emissionsmaxima aller vier Proben liegen bei 590 nm. Die in **Fig. 1** zu erkennenden geringen Abweichungen stehen nicht im Zusammenhang mit der jeweiligen Injektionstemperatur. Der Durchmesser der Nanopartikel wurde im TEM zu durchschnittlich 3.54 nm bestimmt.

[0035] 2. Da aus diesen Befunden noch kein Zusammenhang zwischen der Temperatur, bei der die Selenlösung zur Reaktion gegeben wird, und dem durchschnittlichen Durchmesser bzw. den vom Durchmesser abhängigen physikalischen Eigenschaften der Nanopartikel abgeleitet werden konnte, ferner keine Abhängigkeit der untersuchten Eigenschaften der Partikel von der Injektionstemperatur des zweiten Edukts feststellbar war, wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Bildung der Partikel untersucht. In einer Versuchsreihe, wurde die Selenlösung bei 250°C zur Cadmiumquelle Cadmiumnaphtenat gegeben. Der Reaktion wurde hierauf bei 180°C, 200°C, 220°C und 250°C je fünf Minuten Zeit gegeben sich zu etablieren. Anschließend wurden die Partikel gefällt, gewaschen und ebenfalls mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopie und TEM untersucht. In **Fig. 2** sind die Spektren von vier Proben gezeigt. Es sind die Emissionswellenlängen gegen die relativen In-

tensitäten aufgetragen. Es ist eine Rotverschiebung der Emissionsmaxima mit steigender Reaktionstemperatur zu erkennen. Das Maximum der Partikel die bei 180°C entstanden liegt mit 520 nm am tiefsten. Die bei 200°C und 220°C gebildeten Partikel zeigen je ein Maximum in der Emission bei Wellenlängen von 537 nm und 560 nm. Die Teilchen, die aus der Reaktion zu 250°C gewonnen wurden emittieren mit 579 nm am weitesten rotverschoben. Es fällt auf, dass mit höherer Reaktionstemperatur die Qualität der Partikel bezüglich ihrer Monodispersität besser wird. Die bei 180°C und 200°C gewonnen Partikel zeigen eine breite Bande mit kaum Intensität. Während die Spektren der bei 200°C und 250°C gewachsenen Partikel mit Halbwertsbreiten von ca. 39 nm sehr scharfbandig bezüglich ihrer Emission sind. Diese Beobachtung deutet auf eine Keimbildungsverzögerung, die von der Reaktionstemperatur abhängt, hin. In **Fig. 3** ist die Reaktionstemperatur gegen den durchschnittlichen Partikeldurchmesser aufgetragen. Hieraus ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Durchmesser und damit dem Emissionsmaximum. Die TEM-Aufnahmen in **Fig. 4** zeigen die bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen gewonnenen Partikel. So lassen sich die Teilchen mit den durchschnittlichen Durchmessern 2.09 nm (**Fig. 4 a**) und 2.79 nm (**Fig. 4 b**) den Reaktionen zu 180°C und 200°C zuordnen. Die Partikel mit den durchschnittlichen Durchmessern 3.39 nm (**Fig. 4 c**) und 3.79 nm (**Fig. 4 d**) wurden aus den Reaktionen bei 220°C und 250°C gewonnen. **Fig. 4** verdeutlicht nochmals den Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und Durchmesser. Aus der Versuchsreihe ergibt sich, dass Durchmesser und Emissionsmaximum der Partikel in dem angewandten Synthesystem durch eine geeignete Wahl der Reaktionstemperatur exakt eingestellt werden können. Eine höher gewählte Reaktionstemperatur führt zu Partikeln mit größeren, monodispersen Durchmessern und damit zu einer scharfbandigen Emission. Hieraus ergab sich, dass eine Kombination von 250°C für die Injektion und von 220°C für die Reaktion ein gute Basis für weitere Versuche war.

[0036] 3. Da die Bildungsreaktion der Cadmiumselenid-Nanopartikel von der Reaktionstemperatur abhing, wurde im folgenden der Einfluss der Reaktionszeit untersucht. Hierzu wurde das Cadmiumnaphtenat-TO-PO-Gemisch auf 250°C erwärmt und bei dieser Temperatur die Selenlösung zugegeben. Diese Mischung wurde für jeweils eine, zwei, fünf, zehn und 30 Minuten bei einer Reaktionstemperatur von 220°C gerührt. Nachdem die Partikel isoliert und gereinigt waren, wurden sie mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht. In **Fig. 5** sind in den jeweiligen Spektren die Emissionswellenlängen gegen die relativen Intensitäten aufgetragen. Erwartungsgemäß erkennt man eine Rotverschiebung der Emissionsmaxima mit ansteigender Reaktionszeit. Bei dem Spektrum, das einer Reaktionszeit von einer Minute entspricht, ist kein ausgeprägtes Maximum zu erkennen, es sind keine photolumineszierende Partikel entstanden. Nach einer Reaktionszeit von zwei Minuten zeigt das Spektrum ein Maximum bei 542 nm mit 75% Intensität im Vergleich zu den restlichen Maxima.

[0037] Eine Reaktionszeit von fünf Minuten liefert Partikel, die bei 562 nm maximal emittieren. Reaktionszeiten von zehn und 30 Minuten entsprechen Maximalagen von 584 nm und 598 nm im jeweiligen Spektrum. Alle vier Maxima zeigen eine Halbwertsbreite von ca. 50 nm, wengleich auch eine Halbwertsbreite von 35 nm erreicht werden konnte. Das deutet an, dass die Größenverteilung der mittleren Partikeldurchmesser nur von der Reaktionstemperatur nicht aber von der Reaktionszeit bestimmt werden. **Fig. 6** trägt die Reaktionszeit gegen die Wellenlänge auf. Man erkennt eine logarithmische Abhängigkeit der Emissionsmaxima von den Reaktionszeiten. Diese Figur zeigt deutlich, dass längere Reaktionszeiten eine größere Rotverschiebung der Emissionsmaxima zur Folge haben. Es ist eindeutig, dass die Eigenschaften der entstehenden Partikel über die Reaktionszeit beeinflusst werden können.

[0038] **Fig. 7** zeigt die Spektren der Partikel, die aus einer weiteren Versuchsreihe gewonnen wurden. In dieser Reihe wurde die Selenlösung bei einer Temperatur von 220°C zu dem Cadmiumprecursor gegeben und die Mischung dann für 2, 10 und 30 Minuten bei einer Temperatur von 200°C gerührt. Die Figur macht deutlich, dass nach 2 und 10 Minuten keine Partikel mittels Fluoreszenzspektroskopie detektiert werden können. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten konnten Partikel gewonnen werden, die ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 571 nm besitzen. Somit liegt das Maximum der Emission dieser Partikel um 29 nm tiefer als das der Vergleichbaren aus der vorherigen Versuchsreihe. Der Vergleich der **Fig. 5** und **7** macht den Einfluss von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur auf die untersuchten physikalischen Eigenschaften der Cadmiumselenid-Nanopartikel deutlich. Es ist ersichtlich, dass die Lage des Emissionsmaximums der synthetisierten Partikel unmittelbar von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit abhängen und somit ihre Eigenschaften direkt bei der Darstellung durch die geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen beeinflussbar sind. Auffällig ist, dass bei der Synthese mit Cadmiumnaphtenat keine Partikel entstanden, deren Emissionsmaximum unterhalb 500 nm lag. **Fig. 5** deutet darauf hin, dass es mit dieser Methode nicht möglich ist Partikel mit einer Photolumineszenz unterhalb 500 nm darzustellen. Nach einer Minute Reaktionszeit war kein Maximum im Spektrum zu beobachten, nach zwei Minuten lag das Maximum bereits bei 540 nm. Die Senkung der Reaktionstemperatur verzögerte die Keimbildung weiter, so dass nach zehn Minuten keine Partikel gebildet waren.

Literaturliste

[1] L. E. Brus, J. Chem. Phys., 1983, 79, 5566-5571.

- [2] L. E. Brus, J. Chem. Phys., 1984, 80, 4403-4409.
 [3] G. T. Einevoll, Physical Reviews B, 1992, 45, 3410-3417.
 [4] D. Bertram, H. Weller, Physik Journal, 2002, 1, 47-52.
 [5] U. Banin et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 2673-2674.
 [6] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards, Chem. Soc. Rev., 2000, 29 27.
 [7] D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alvisatos, P. L. McEuen, Nature, 1997, 389, 699.
 [8] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alvisatos, Science, 1998, 281, 2013.
 [9] M. L. Steigerwald, A. P. Alvisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglas, L. E. Brus, J. Am. Chem. Soc., 1998, 110, 3046.
 [10] E. Lifshitz, I. Dag, I. Litvin, G. Hodes, S. Gorer, R. Reisfeld, M. Zolner, N. Minti, Chem. Phys. Lett., 1998, 288, 188.
 [11] N. L. Pickett, F. G. Riddle, D. F. Foster, d. J. Cole-Hamilton, J. R. Fryer, J. Mater. Chem., 1997, 7, 1855.
 [12] C. B. Murray, D. J. Norris, M. g. Bawendi, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 8706-8715.
 [13] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, J. Am. Chem. Soc., J. Phys. Chem., textbf1996, 100, 468-471.
 [14] J. Hambrock, A. Birkner, R. A. Fischer, J. Mater. Chem., 2001, 11, 3197-3201.
 [15] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, A. P. Alvisatos, J. Phys. Chem., 1994, 98, 4109-4117.
 [16] Z. A. Peng, X. Peng, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 183-184.
 [17] Murray, C. B.; Nonis, D. J.; Bawendi, M. G. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 8706-8715

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln auf der Basis von metallorganischen Verbindungen und Derivaten davon, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Metallquelle aromatische metallorganische Verbindungen oder Metallocene eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als aromatische metallorganische Verbindungen (Precursor) Metallnaphtenate verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei Cadmiumnaphtenate, Cobaltnaphtenate oder Zinknaphtenate bevorzugt sind.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei nach diesem Verfahren insbesondere II-VI-Halbleiternanopartikel hergestellt werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei Cadmiumselenid-Nanopartikel hergestellt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Selenquelle in Lösung gebrachtes elementares Selen verwendet wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lösungsmittel ausgewählt sind aus Trioctylphosphin, Trioctylphosphinoxid, Hexadecylamin oder anderen Aminen, Phosphinoxiden oder Carbonsäuren.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die bevorzugte Reaktionstemperatur zur Herstellung der Nanopartikel zwischen 60°C und 300°C liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei besonders bevorzugt ein Temperaturbereich zwischen 150°C und 250°C ist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei, wobei der Durchmesser der Nanopartikel bevorzugt zwischen 0,5 nm und 20 nm liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei! der Durchmesser der Nanopartikel besonders bevorzugt zwischen 1 bis 5 nm liegt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei, wobei die Emissionsmaxima der synthetisierten Nanopartikeln zwischen 490 nm und 700 nm liegen.

13. Cadmiumselenid-Nanopartikel, hergestellt durch das Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 12.
14. Cadmiumtellurid-Nanopartikel, hergestellt durch das Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 12.
15. Cadmiumhaltige Nanopartikel nach Anspruch 13 oder 14, wobei die Einstrahlwellenlängen zur Erzielung einer maximalen Emission zwischen 380 nm und 450 nm liegen.
16. Verwendung der Nanopartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 als photolumineszierende Partikel zur Markierung von Biomolekülen.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

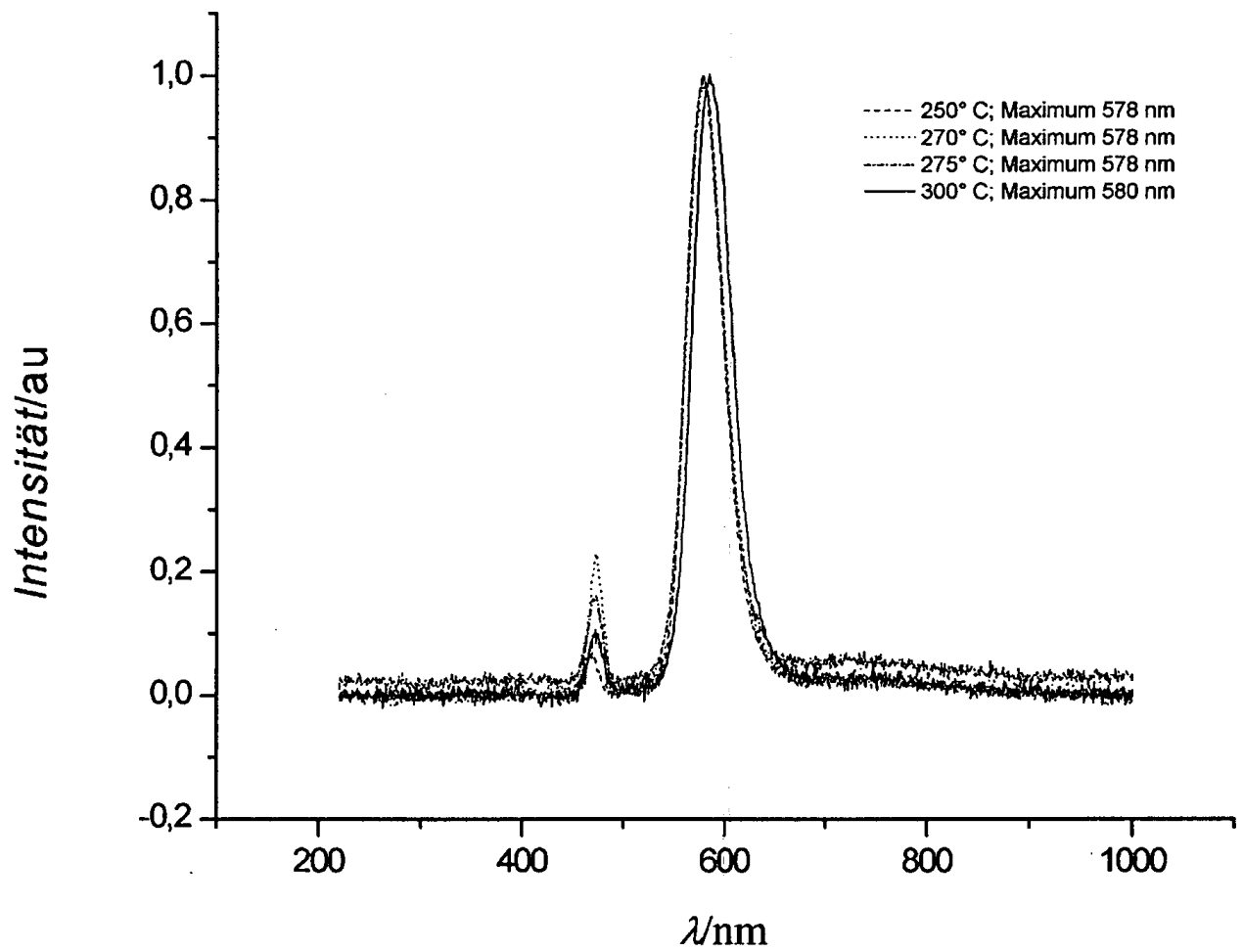


Fig. 1

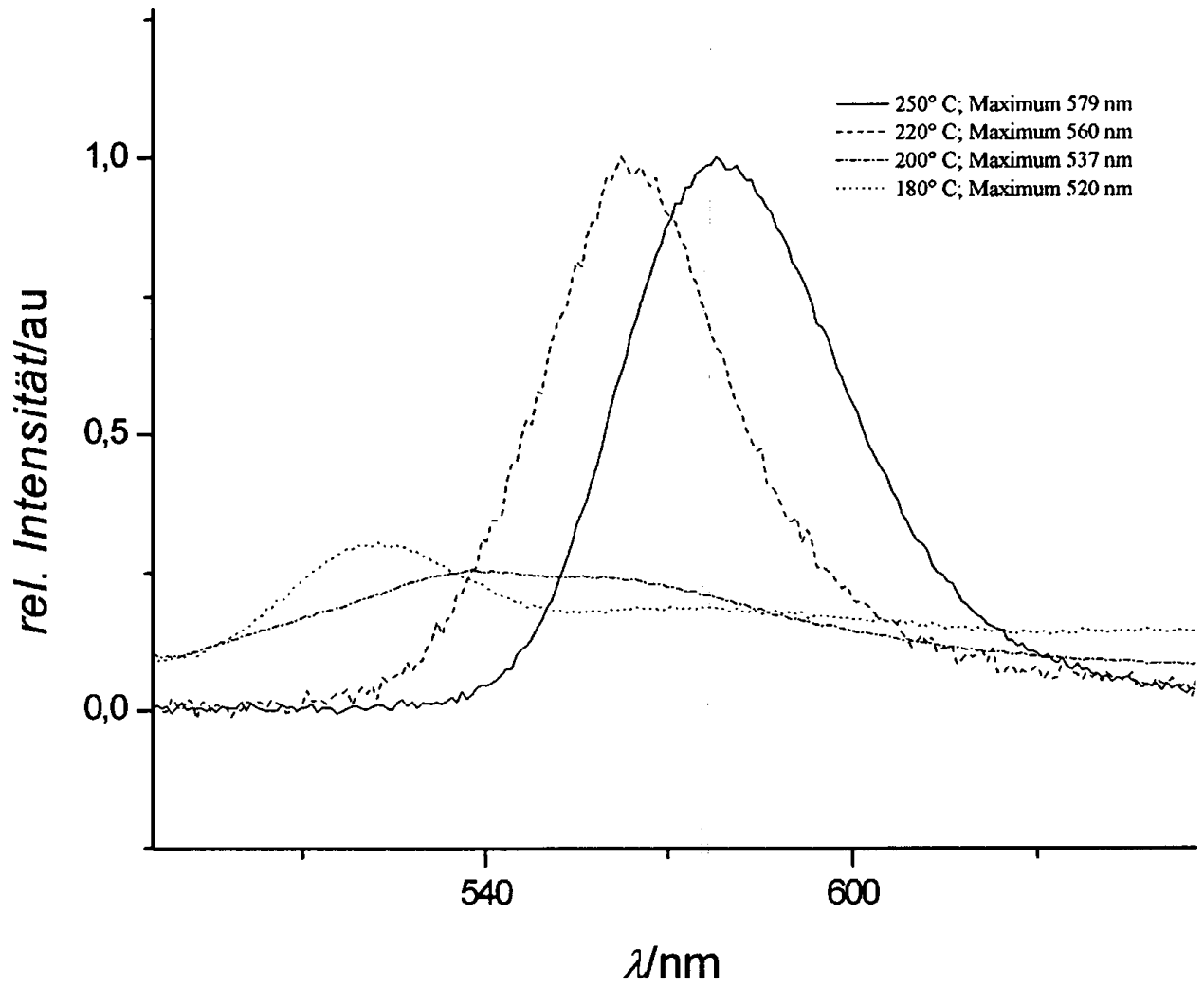


Fig. 2

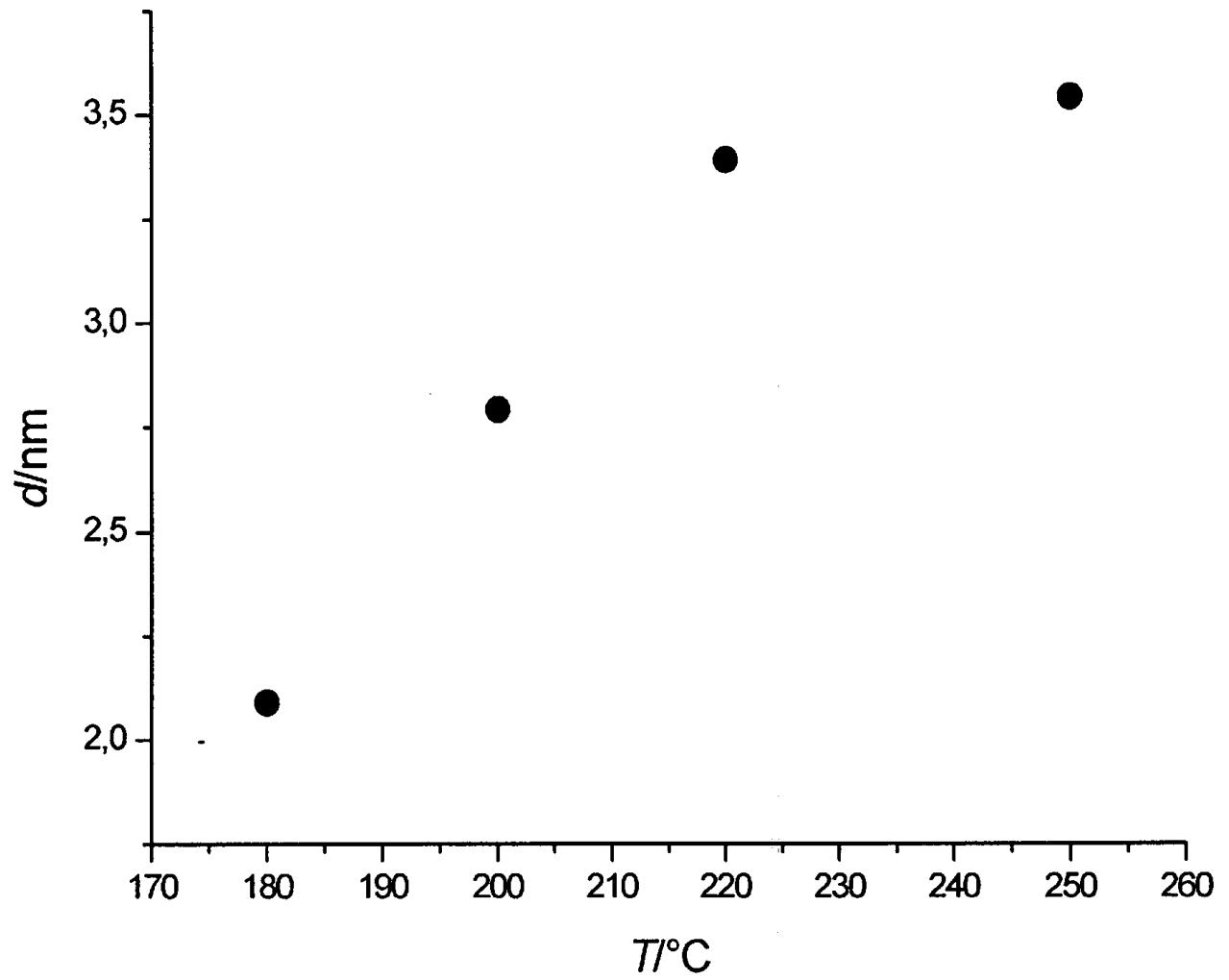


Fig. 3

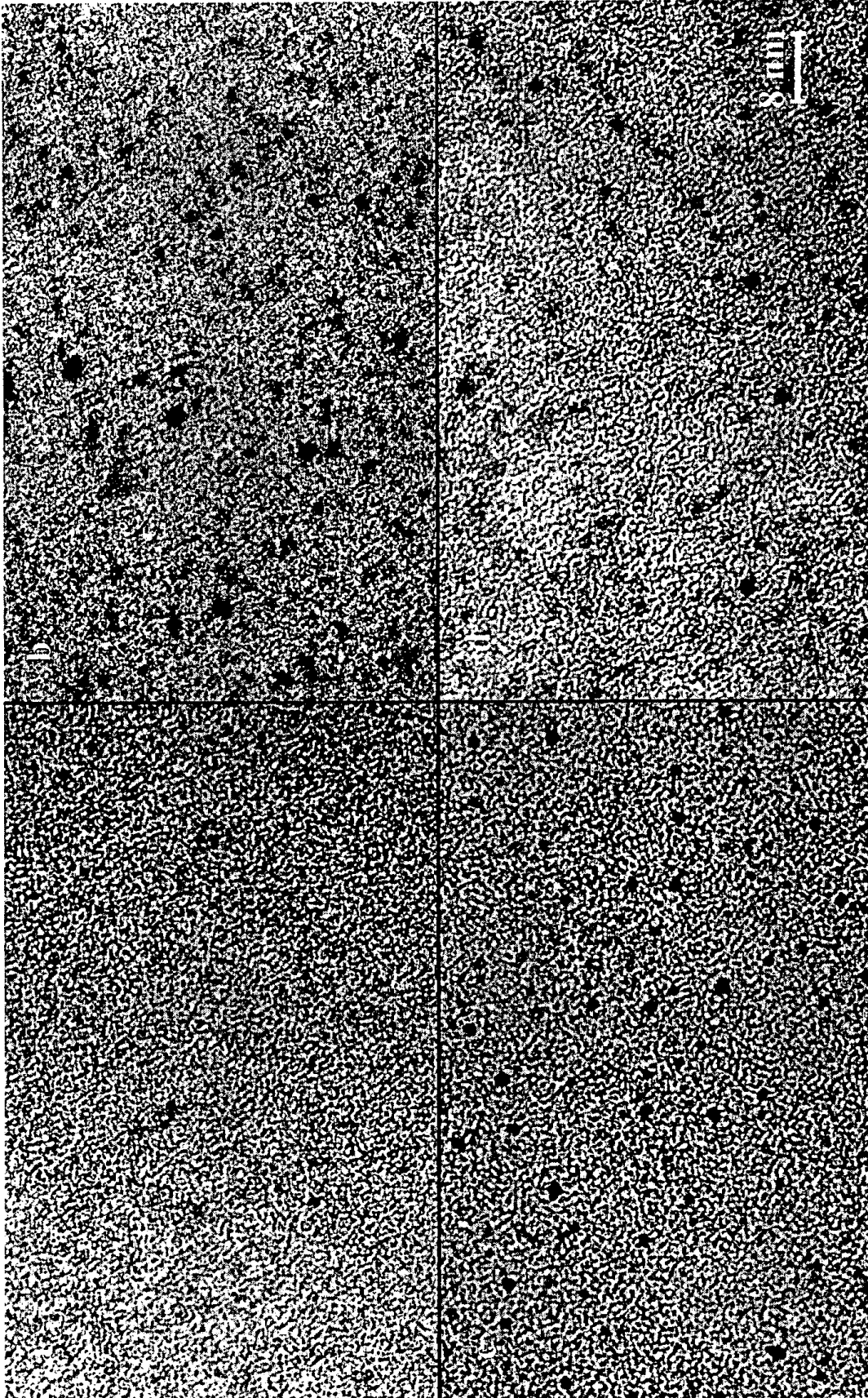


Fig. 4

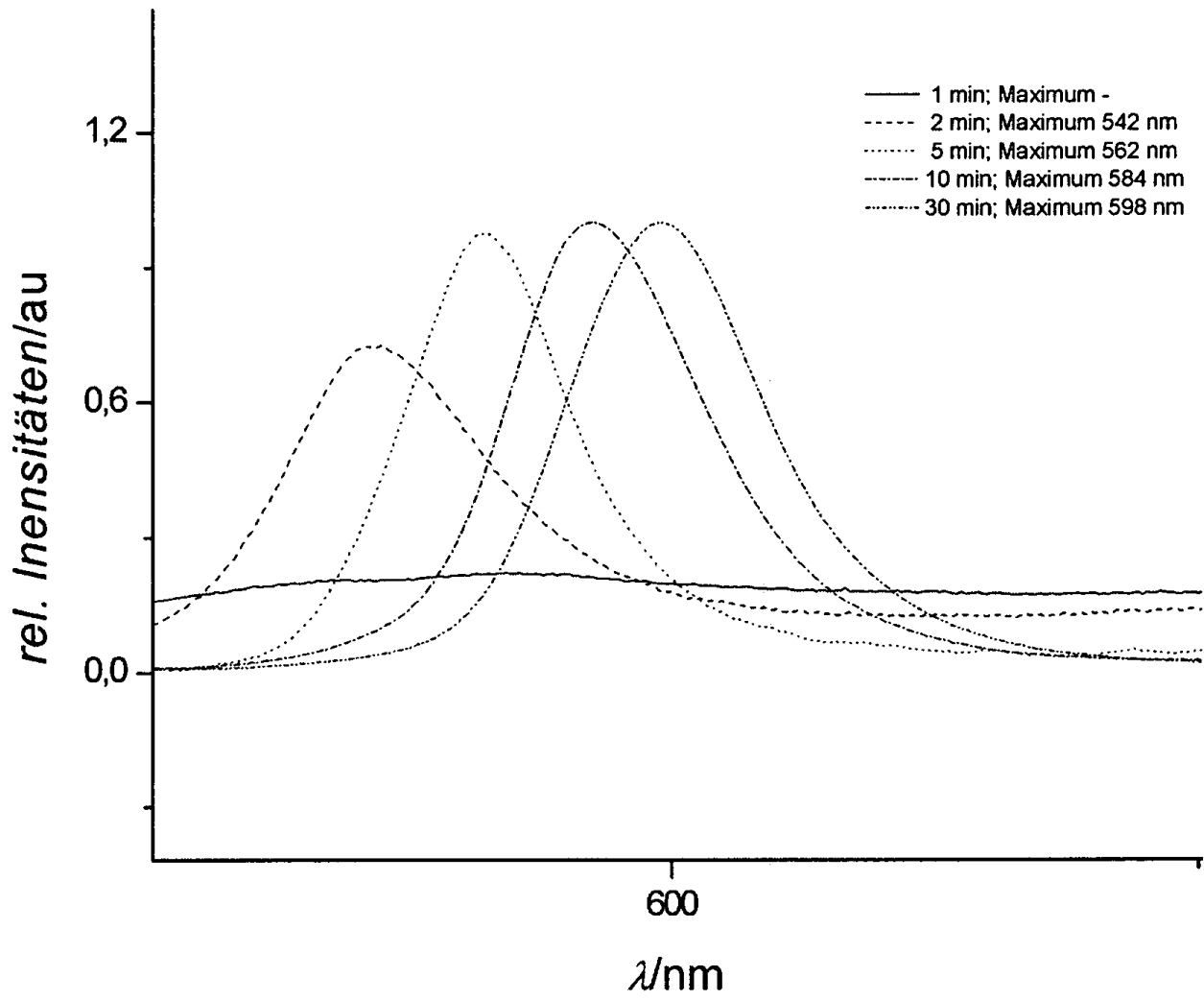


Fig. 5

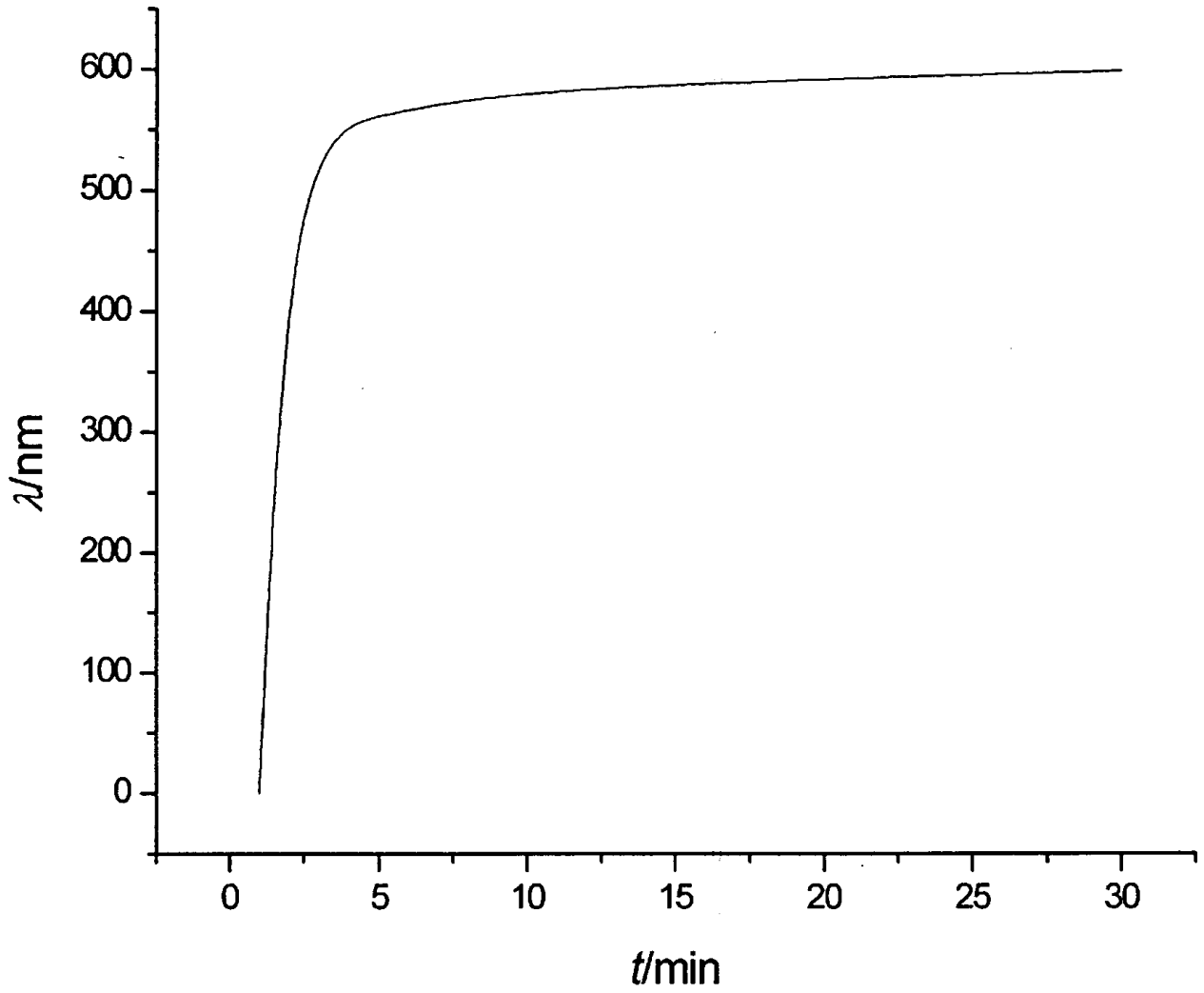


Fig. 6

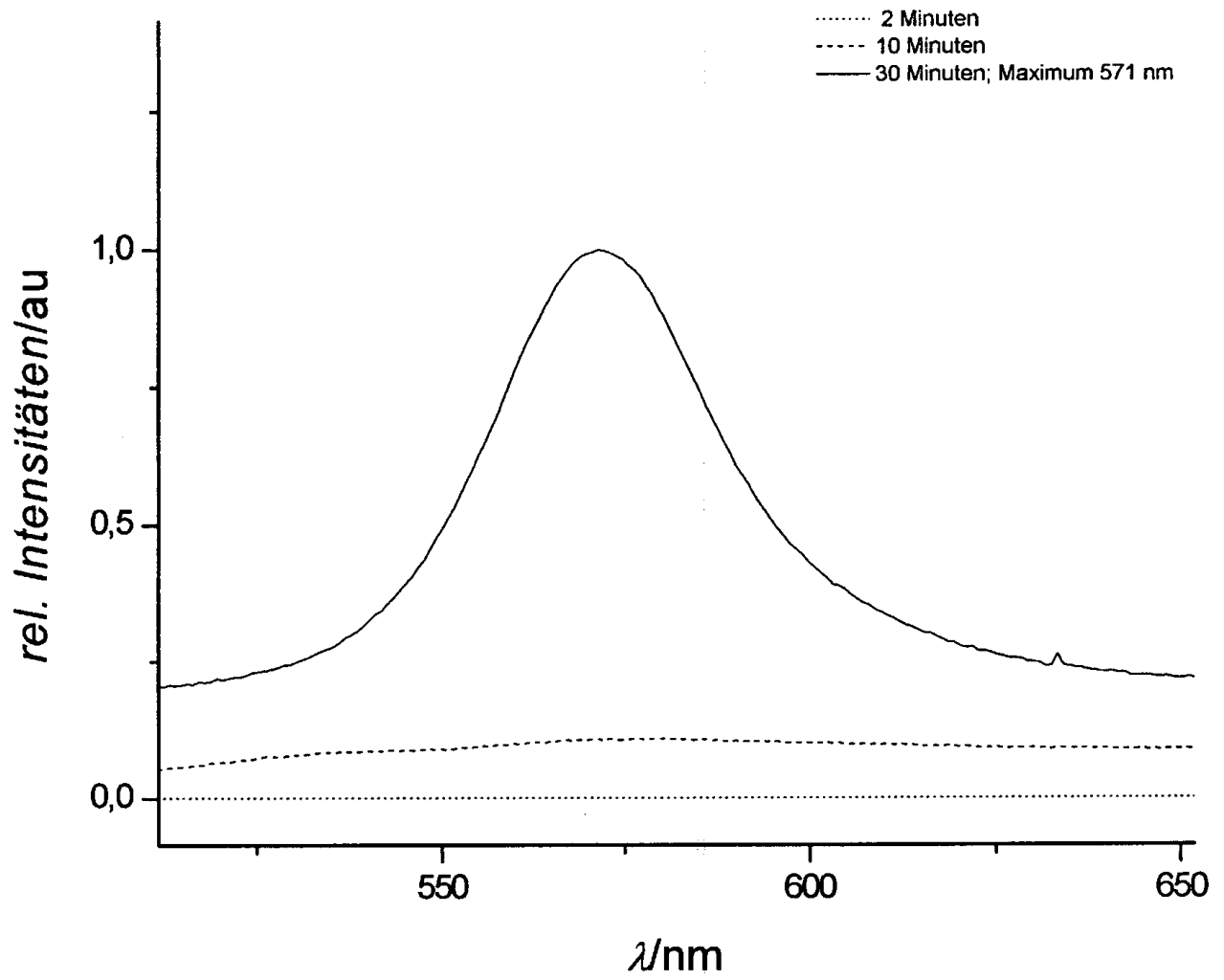


Fig. 7