



Hexagonale Übergangsmetallchalkogenid-Nanoflocken mit ausgeprägtem lateralen Quanten-Confinement**

Pere Miró,* Jae Hyo Han, Jinwoo Cheon und Thomas Heine*

Professor Gerhard Roewer zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract: Übergangsmetallchalkogenid(TMC)-Nanoflocken der Zusammensetzung MX_2 (mit $M = Ti, Zr$ und Hf ; $X = S$ und Se) kristallisieren bevorzugt in der Form gleichseitiger regelmäßiger Sechsecke und weisen ein ausgeprägtes Quanten-Confinement auf. Die hexagonale Form von oktaedrischen (1T) TMC-Nanoflocken ist das Ergebnis der Ladungslokalisierung an den Kanten und Ecken und der daraus resultierenden Coulomb-Abstoßung. Größenunabhängig haben alle Nanoflocken die Zusammensetzung M_nX_{2n-2} und daher ein unoxidiertes Metallzentrum, was Dotierzustände hervorruft. Diese Zustände werden für kleine Nanoflocken relevant und führen zu deren metallischen Charakter, aber für größere Nanoflocken (> 6 nm) dominieren die Eigenschaften der 2D-Monolage. An die Kanten der Nanoflocken koordinierte Lewis-Basen haben keinen wesentlichen Einfluss auf die elektronische Struktur dieser Spezies und bestätigen die Nützlichkeit der Kolloidsynthese.

Die Existenz zweidimensionaler (2D) Materialien war Gegenstand einer kontroversen Debatte in der Festkörperphysik, in der geschlussfolgert wurde, dass 2D-Materialien bei endlichen Temperaturen aufgrund thermischer Fluktuationen thermodynamisch instabil seien.^[1,2] Die Wissenschaft musste bis zum letzten Jahrzehnt warten, als diese These durch die Exfoliierung von Graphit zu Graphen, dem ersten isolierten 2D-Material, widerlegt wurde.^[3,4] Nach diesem großen wissenschaftlichen Durchbruch wurden andere Schichtmaterialien wie hexagonales Bornitrid (*h*-BN) und Übergangsmetallchalkogenide (TMC) als Monolagen hergestellt.^[5–7] Heute sind 2D-Materialien ein schnell wachsendes multidisziplinäres Feld mit einem weiten Anwendungsspektrum in

der Nano- und Optoelektronik, in der Katalyse und als Energiespeicher.^[8] Übergangsmetallchalkogenide sind eine herausragende Gruppe der Schichtmaterialien mit der allgemeinen Formel MX_2 , wobei M ein Übergangsmetall- und X ein Chalkogenelement bezeichnen. Diese Materialien bestehen aus aufeinandergestapelten 2D-Lagen. Jede dieser Lagen ist 3 Atome stark, mit den Metallatomen in der Mitte, die jeweils mit den sich darüber- und darunterbefindenden Chalkogenatomen kovalent gebunden sind (Abbildung 1 a).

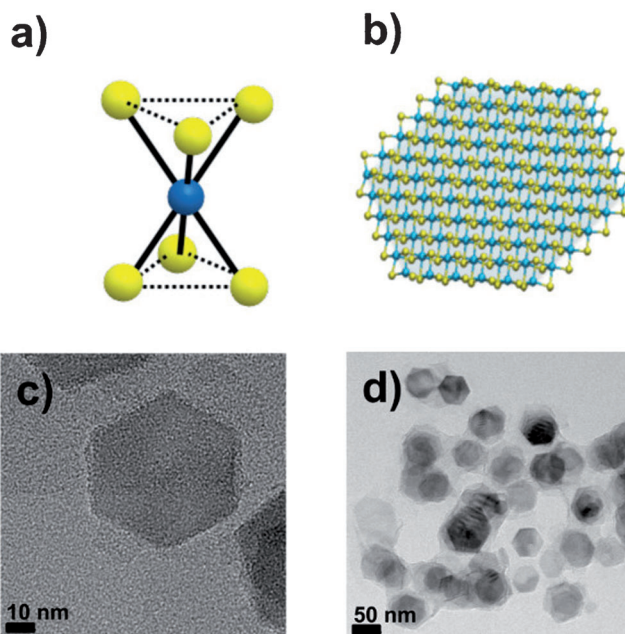


Abbildung 1. a) Darstellung der grundlegenden atomaren Struktur der 1T- MX_2 -Phasen und b) das atomistische Modell der sechseckigen 2D-Übergangsmetallchalkogenid-Nanoflocke mit der chemischen Zusammensetzung $Ti_{37}S_{72}$ (Ti_{37}^{He}), die Gegenstand dieser Studie ist. Übergangsmetalle sind blau und Chalkogenatome gelb dargestellt. c,d) TEM-Aufnahmen in hoher (c) und niedriger (d) Vergrößerung von synthetisierten sechseckigen TiS_2 -Nanoflocken.

[*] Dr. P. Miró, Prof. Dr. T. Heine
School of Engineering and Science, Jacobs University Bremen
Campus Ring 1, 28759 Bremen (Deutschland)
E-Mail: p.miro@jacobs-university.de
t.heine@jacobs-university.de

J. H. Han, Prof. Dr. J. Cheon
Department of Chemistry, Yonsei University
Seoul 120-749 (Korea)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (HE 3543/18-1), der Europäischen Kommission (FP7-PEOPLE-2009-IAPP QUASINANO, GA 251149 und FP7-PEOPLE-2012-ITN MoWSeS, GA 317451), dem Office of Naval Research Global (N62909-13-1-N222), Air Force Office of Scientific Research (BAA-AFOSR-2013-0001-BRI-1) und der KRF Creative Research Initiative (2010-0018286) of Korea unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404704> zu finden.

Im Festkörper und in Stapeln werden die TMC-Lagen durch London-Dispersionswechselwirkungen zusammengehalten. Schichtförmige TMC-Nanostrukturen sind sehr vielversprechende Materialien, denn sie haben einzigartige chemische und physikalische Eigenschaften, die aus der unterschiedlichen Natur der Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Lagen abgeleitet sind. Dies ermöglicht eine Vielzahl anisotroper Charakteristika für Ioneninterkalation,

Spintronik, Optoelektronik und Katalyse.^[9–14] Darüberhinaus ergeben sich faszinierende Eigenschaften, wenn entweder die Anzahl der Lagen oder die laterale Systemgröße verändert wird. Zum Beispiel führt die Exfoliierung einer MoS₂-Monolage aus der Festkörperphase zu Photolumineszenz, und das laterale Confinement von WS₂-Nanoflocken erhöht deren Lumineszenzeffizienz.^[15–18] In dieser Hinsicht haben die kürzlich erzielten Fortschritte bei der Herstellung von TMC-Nanokristallen mittels Bottom-up-Synthese zu hochreinen Nanoflocken mit echter Größenkontrolle auf der Nanometerskala geführt, und somit die kostengünstige Produktion einer Vielzahl von chemischen Zusammensetzungen,

Dicken und Größen ermöglicht.^[19–21] Die synthetisierten Nanokristalle treten typischerweise als wohldefinierte gleichseitige regelmäßige Sechsecke auf. Als ein Beispiel zeigen wir in Abbildung 1 eine synthetisierte TiS₂-Nanoflocke von 60 nm Durchmesser.

Hier berichten wir über eine Studie der 1T-MX₂-TMCs der Gruppe 4 (mit M = Ti, Zr und Hf; X = S und Se) mit dem Ziel, die treibende Kraft für ihr bevorzugtes Wachstum zu hexagonalen Nanoflocken und ihr laterales Quanten-Confinement und dessen Effekt auf die elektronische Struktur und Eigenschaften dieser Systeme zu verstehen. Wir untersuchten sechs- und dreieckig geformte Nanoflocken mit steigendem Umfang. Dabei verwenden wir die M_n^Y-Nomenklatur, wo M das Übergangsmetall, Y die Form (hex = sechseckig, tri = dreieckig oder rho = rhomboedrisch) und *n* die Anzahl der Metallatome in der Nanoflocke bezeichnen.

Aufgrund der oktaedrischen Koordination der Metallzentren sind, im Gegensatz zu anderen Polytypen, die Kanten der 1T-TMC-Nanoflocken wohldefiniert. Laterales Confinement führt zum Verlust von einem bzw. zwei Schwefel-Liganden an den Kanten bzw. Ecken dieser Verbindungen, woraus sich quadratisch pyramidale bzw. tetraedrische Koordinationssphären ergeben (Abbildung 2a). Wenn sechseckige Formen betrachtet werden, hängt die Anzahl der Metallatome an den Kanten von der Größe und Form der

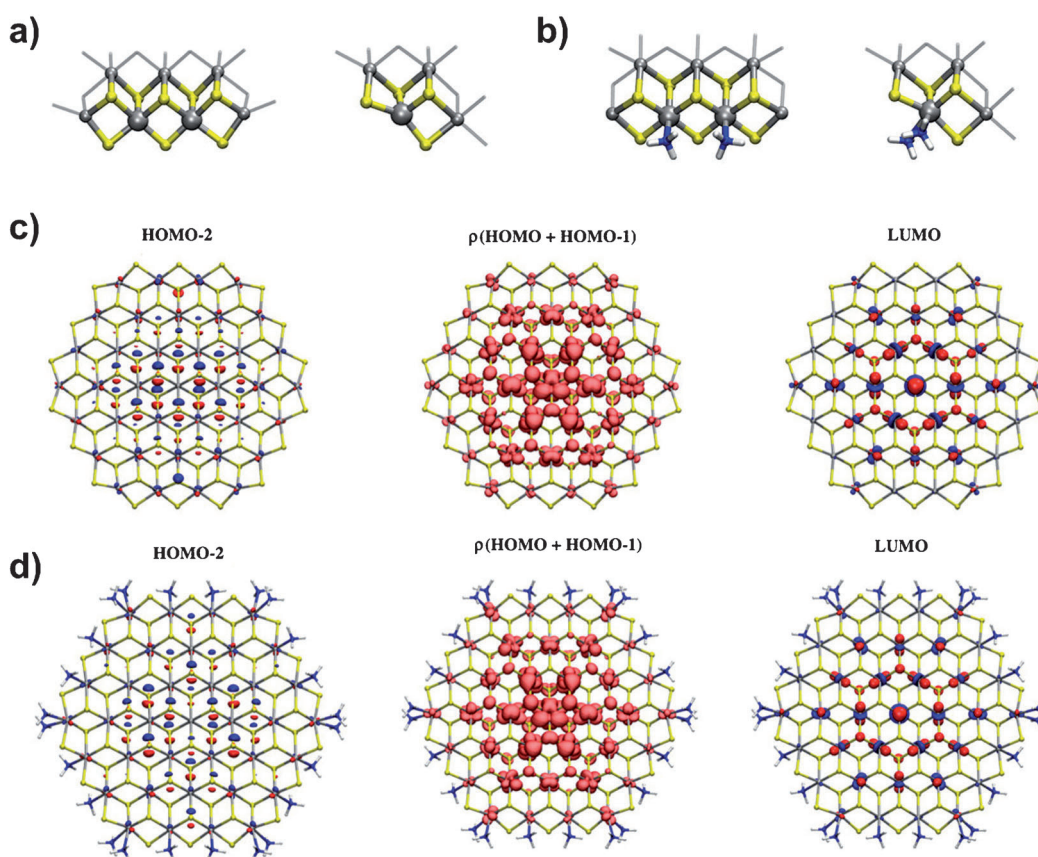


Abbildung 2. Kristallkonfiguration von a) ungesättigten und b) gesättigten Kanten und Ecken der Nanoflocken. Ti grau, S gelb, N blau, H weiß; die ausgedehnte Nanoflockenstruktur ist in halbtransparentem Grau dargestellt. c,d) Ausgewählte Molekülorbitale und Elektronendichteverteilungen für die c) ungesättigte und d) gesättigte Ti₃₇^{Hex}-Nanoflocke. Die Isolinie liegt bei 0.04.

Flocken ab, die Anzahl der Ecken bleibt jedoch konstant (sechs).

Alle Nanoflocken haben die Stöchiometrie M_nX_{2n–2}, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, Größe oder Form. Als Konsequenz haben 1T-TMC-Nanoflocken formal ein unoxidiertes Metallzentrum, was im Vergleich zu periodischen 2D-Monolagen zu vier Extrad Elektronen führt.

Unsere Berechnungen zeigen, dass die Überschusselektronen einen Effekt haben, der der n-Dotierung in herkömmlichen Halbleitern analog ist, und dass sich diese Elektronen in der Flockenmitte befinden. Abbildung 2c (mittig) zeigt die Elektronendichteverteilung der vier Überschusselektronen für das Ti₃₇^{hex}-System (siehe auch Abbildung S1–S12 und S20–S23 in den Hintergrundinformationen für andere Nanoflocken). Die Donor-Zustände befinden sich in der Mitte der Flocke und sind an Kanten und Ecken abgeschwächt. Die elektronische Struktur der kleinen Nanoflocken kann am besten als „metallisch“ im Zentrum, jedoch halbleitend – wie in der reinen 2D-Monolage – an den Kanten beschrieben werden.

Mit steigender Flockengröße reduziert sich die Elektronendichte der Überschusselektronen im metallischen Zentrum der Flocken, und sie verteilt sich auf ein größeres Gebiet in den großen Flocken. Wenn wir in Analogie zur Halbleiterphysik die effektive Bandlücke so definieren, dass die

Dotierungszustände unberücksichtigt bleiben, haben $\text{Ti}_{37}^{\text{hex}}$, $\text{Zr}_{37}^{\text{hex}}$ und $\text{Hf}_{37}^{\text{hex}}$ elektronische Bandlücken von 0,82, 1,54 bzw. 1,72 eV (Abbildung 2 c links und rechts). Demgegenüber haben die Selenid-Analoga wesentlich kleinere Bandlücken von 0,44, 0,99 bzw. 1,15 eV.

Da die lateralen Confinement-Effekte für größere Flocken vernachlässigbar werden, modellierten wir sie als reine 2D-Monolagen. Übergangsmetalldisulfidmonolagen der Gruppe 4 sind metallisch für TiS_2 und halbleitend mit indirekten Bandlücken von 1,10 und 1,02 eV für ZrS_2 bzw. HfS_2 (Abbildung 3). Im Vergleich zu MS_2 haben MSe_2 -Monolagen

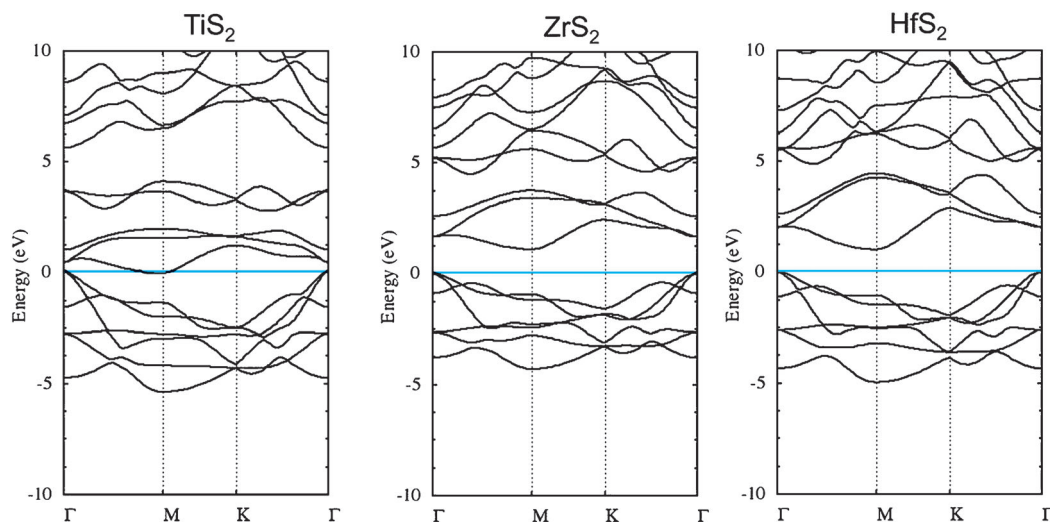


Abbildung 3. Bandstruktur von 1T- TiS_2 - (links), ZrS_2 - (Mitte) und HfS_2 -Monolagen (rechts) berechnet mit dem PBE-Funktional. Das Fermi-Niveau ist zu 0 eV verschoben und durch eine horizontale blaue Linie dargestellt.

erheblich kleinere Bandlücken (siehe Abbildung S13–S15 und Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). Diese Ergebnisse stimmen exzellent mit literaturbekannten experimentellen und theoretischen Arbeiten überein,^[22,23] in denen bei den halbleitenden Materialien von indirekten Bandlücken mit Übergang vom Γ - zum M-Symmetriepunkt der Brillouin-Zone berichtet wurde (Abbildung 3). Die Ergebnisse zu den 2D-Monolagen zeigen, dass das laterale Confinement in den 1T-TMC-Nanoflocken zu einer wesentlichen Vergrößerung der elektronischen Bandlücken führt. Mit steigender Flockengröße nähert sich der Wert dem der periodischen Struktur an. Nach unserer Abschätzung wird das laterale Quanten-Confinement für TiS_2 -Systeme mit dem Verlust der Bandlücke bei Durchmessern von mehr als 6 nm vernachlässigbar (siehe Abbildung S16 und S17 in den Hintergrundinformationen). Dieser Effekt wird auch in der Evolution der elektronischen Zustandsdichte (DoS) von TiS_2 -Nanoflocken sichtbar, die sich bei Vergrößerung der Flocken der DoS der Monolage annähert.

Im Experiment wurde beobachtet, dass 1T-TMC-Nanoflocken bevorzugt in der Form gleichseitiger regelmäßiger Sechsecke auftreten. Es wurde jedoch noch nicht untersucht, was diese hochsymmetrische Anordnung hervorruft. In konventionellen Modellen werden elektrostatische Wechselwirkungen häufig als Erklärung für die Selbstorganisation vieler

Systeme verantwortlich gemacht. Daher entschlossen wir uns, eine Ladungsverteilungsanalyse an Nanoflocken unterschiedlicher Formen durchzuführen (siehe Tabellen S2–S6 und Abbildung S18 in den Hintergrundinformationen). In Abbildung 4 ist die Ladungsverteilungsanalyse für $\text{Ti}_{37}^{\text{hex}}$ - und $\text{Ti}_{36}^{\text{tri}}$ -Nanoflocken abgebildet, und sie zeigt, dass die Ecken deutlich höhere Ladungen aufweisen als die Atome an den Kanten oder in den Basisebenen (0,49, 0,32 bzw. 0,14), was die elektrostatische Abstoßung aufgrund der Ladungsakkumulation an den Ecken begründet. Dementsprechend wird eine Minimierung der Coulomb-Abstoßungsenergie dann erreicht, wenn die sechs

Ecken so weit wie möglich voneinander entfernt sind, was durch eine gleichseitige Sechseckform gewährleistet wird, die dann als Templat für größere Kristallstrukturen dient. Dieses Ergebnis wird gestützt durch eine Zerlegung der Beiträge zur Bindungsenergie der Ti_n^{Hex} - und Ti_n^{Tri} -Nanoflocken, wobei angenommen wird, dass sich die Gesamtenergie aus Beiträgen der einzelnen Metallzentren der Basisfläche

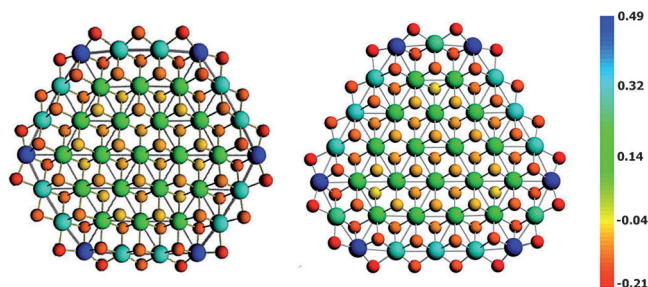


Abbildung 4. Partielle Atomladungsverteilung in $\text{Ti}_{37}^{\text{Hex}}$ und $\text{Ti}_{36}^{\text{Tri}}$, erhalten aus der Multipol-basierten Ladungsanalyse (mdc-q).

(n_B), der Kanten (n_E) und der Ecken (n_V) zusammensetzt: $E_{\text{tot}} = n_B E_B + n_E E_E + n_V E_V$. Die Analysen sind in den Tabellen S7–S9 in den Hintergrundinformationen zusammengefasst, und die einzelnen Beiträge konvergieren schnell zu Werten von $E_B = -159,1$, $E_E = -158,9$ und $E_V = -136,3$ eV/Einheit, wobei der Wert für E_B korrekterweise mit dem Wert der MX_2 -Einheit der entsprechenden periodischen Monolage übereinstimmt. Da die Anzahl der Ecken unabhängig von der Flockengröße ist, bedeuten diese Ergebnisse eine höhere Stabilität für geometrische Anordnungen mit höherem

Verhältnis n_B/n_E , d.h. $H > T$, und bestätigen damit die bevorzugte hexagonale Form dieser Verbindungen.

Schließlich untersuchten wir die 1T-TMC-Nanoflocken mit passivierten Ecken und Kanten, wobei verschiedene Tenside, z.B. Oleylamin, zum Einsatz kamen, wie sie üblicherweise als Stabilisatoren in der Kolloidsynthese verwendet werden. Dazu nutzten wir Strukturmodelle mit Ammoniakmolekülen als Liganden an den Vakanzen der Ecken und Kanten (Abbildung 2b). Die Koordination dieser Liganden führte nicht zu wesentlichen Änderungen der elektronischen Struktur oder der Eigenschaften der Nanoflocken, und bestätigen die Anwendbarkeit der Kolloidsynthese für diese Systeme (Abbildung 2d). Desweiteren führt die Koordination von Ammoniak zu einer Erhöhung der positiven Partialladungen an den Metallatomen der Ecken und Kanten, was wiederum die Bildung gleichseitig sechseckiger Nanoflocken bevorzugt. Trotz der vielfältigen Forschung auf diesem Thema ist bisher wenig über die Stärke und Natur der Wechselwirkungen von Aminen mit den Kanten der 1T-TMC-Nanoflocken bekannt. Um diesen Aspekt ein wenig zu beleuchten, untersuchten wir die Wechselwirkung von Ammoniak an den Ecken der M_{37}^{hex} -Nanoflocken. Ammoniak ist stark an die Kanten der Nanoflocken gebunden, wobei die Koordinationsenergie mit der Masse des Metallatoms steigt; -19.4 , -25.3 und -25.0 kcal mol $^{-1}$ pro Ammoniak für Ti_{37}^{hex} , Zr_{37}^{hex} bzw. Hf_{37}^{hex} -Disulfide. Die Diselenide haben vergleichbare Koordinationsenergien und weisen einen ähnlichen Trend auf (-19.1 , -26.8 und -24.7 kcal mol $^{-1}$ für Titan-, Zirkonium- bzw. Hafniumselenid), wir konnten jedoch keine Korrelation zwischen den Sulfiden und Seleniden feststellen. Diese Bindungsenergien wurden mit der Ziegler-Rauk-Methode^[24] analysiert, wobei, unabhängig von der Zusammensetzung der Nanoflocken, der Orbitalbeitrag zur Bindungsenergie im Durchschnitt fünffach höher ist als der elektrostatische Beitrag. Schließlich analysierten wir die Topologie der Elektronendichte $\rho(r)$ und fanden einen bindungskritischen Punkt zwischen den Ammoniakmolekülen und den Metallzentren ($\rho(r) > 0$, $\nabla\rho(r) = 0$ und $\nabla^2\rho(r) > 0$).^[25]

Fortgeschrittenere Dichtedeskriptoren klassifizieren diese Bindungen als dative Bindungen, in denen das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in das leere d-Orbital des Metallzentrums abgegeben wird. Dies wird durch die Reduktion der negativen Partialladung am Stickstoff bei seiner Koordination an die Ecken und Kanten der Nanoflocken bestätigt. Keine wesentlichen Unterschiede wurden in der Natur der Bindungen zwischen den Ammoniakmolekülen, die an Ecken und Kanten koordiniert sind, gefunden (für Details siehe Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend demonstrieren unsere Berechnungen, dass 1T-TMC-Monolagen aus Übergangsmetallen der Gruppe 4 indirekte Halbleiter sind, mit Ausnahme von metallischen TiS_2 und $TiSe_2$. Das laterale Confinement führt zur Aufweitung der elektronischen Bandlücke und somit zu halbleitenden elektronischen Strukturen, aber der Verlust der reinen Stöchiometrie führt zu Dotierzuständen. In kleinen Nanoflocken befinden sich diese Zustände im Zentrum, wodurch diese metallisch werden, während an den Kanten der halbleitende Charakter bestehen bleibt. In den größeren Nanoflocken werden diese Dotierzustände vernachlässigbar,

und die elektronische Struktur nähert sich der des reinen 2D-Materials an. Die Form der Nanoflocken wird durch folgende Faktoren bestimmt: Obwohl die Maximierung des Verhältnisses der Anzahl der Atome der Basisebene zur Anzahl der Atome an den Kanten eine runde Form suggeriert, führt die außerordentliche Stabilität eines Kantentyps und die Coulomb-Abstoßung zwischen den geladenen Ecken zur höchsten Stabilität für gleichseitige regelmäßige Sechsecke. Die Koordination von Lewis-Basen an den Kanten weist auf eine starke Koordinationsbindung hin, die die elektronische Struktur dieser Verbindung nicht wesentlich beeinflusst und die Anwendbarkeit der kolloidchemischen Synthese unterstreicht. Unsere Arbeitskreise erweitern momentan diese Studie, wobei Stapelungen von Nanoflocken (Nanoscheiben) und weitere Systeme wie z.B. Edelmetall-1T-TMC-Nanoflocken und andere Polytypen untersucht werden.

Experimentelles

Synthese und Charakterisierung der 2D-Nanokristalle. Das in Lit. [20] vorgestellte Verfahren wurde zur Synthese der schichtförmigen TMC-Nanokristalle mit Übergangsmetallen der Gruppe 4 angewendet. Nach der üblichen Vorgehensweise bei der Heißeinjektions-Kolloidsynthese wurden Metallchlorid-Präkursoren, Oleylamine als Cotenside und Lösungsmittel unter Argonatmosphäre in Dreihals-Rundkolben gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch zunächst auf 300°C erhitzt und dann schnell CS_2 in das Gemisch injiziert. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Metallsulfidkristalle in einem Überschuss von Butanol gefällt. Die Nanokristalle wurden in einem Gemisch aus Hexan und Methanol (1:1) mehrere Male gewaschen und mit TEM, XRD und EDS charakterisiert.

Details zu den Berechnungen. Einlagige Gruppe-4-TMC-Nanoflocken und ihre entsprechenden periodischen 2D-Materialien wurden mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht. Wir berücksichtigten nur den experimentell beobachteten oktaedrischen (1T) Polytypen (Abbildung 1a), da es – im Gegensatz zu anderen TMCs wie MoS_2 und WS_2 – keine Hinweise für die Existenz anderer Polytypen gibt. Alle DFT-Rechnungen wurden mit dem Amsterdamer Dichtefunktionalcode (ADF2013) durchgeführt, der von Baerends, Ziegler und Mitarbeitern^[26] entwickelt wurde. Wir verwendeten das lokale VWN-Austauschkorrelationspotential mit dem nicht-lokalen dispersionskorrigierten Perdew-Burke-Ernzerhof-Austauschkorrelationsfunktional (PBE-BJ-D3).^[27–29] Für alle Atome wurde eine Triple-Zeta-Basis mit einer Polarisationsfunktion benutzt. Relativistische Korrekturen wurden über die skalare Zero Order Regular Approximation (ZORA) berücksichtigt.^[30] Für alle Atome außer Wasserstoff wurde eine Frozen-Core-Näherung (kleiner Core) verwendet. Geometrien wurden vollständig optimiert, wobei die Symmetrie, z.B. D_{3d} und C_{3v} für sechseckige bzw. dreieckige Nanoflocken, ausgenutzt wurde, wann immer es möglich war. Die topologische Analyse der Elektronendichte wurde mit der Atoms-in-Molecules-Implementierung in ADF2013 durchgeführt. Die im Experiment verwendeten Amine wurden durch Ammoniakmodelle genähert, um sowohl die nötige Rechenzeit als auch die möglichen Freiheitsgrade der Liganden an Kanten und Basisflächen zu reduzieren. Bandstrukturen für reine Monolagen wurden mit ADF2013-BAND entlang des Weges zwischen den Symmetriepunkten Γ -M-K- Γ berechnet.^[31] Die Bandlücke wurde für die PBE-BJ-D3-optimierten Strukturen berechnet. Die Lagenstrukturen wurden aus den Festkörperstrukturen in Richtung der (001)-Lage herausgeschnitten. Dichtefunktional-basierte Tight-Binding(DFTB)-Rechnungen wurden mithilfe des DFTB+-Programms und der tiorg- und mio-Parametersätze durchgeführt.^[32–36] Die DFTB-Molekülorbitale wurden mit der Waveplot-Erweiterung von DFTB+ generiert. First-

Principles-Rechnungen wurden für die Einlagen-Nanoflocken für Durchmesser bis zu 26 Å durchgeführt. Anhand dieser Systeme wurde die DFTB-Methode validiert und für Berechnungen der Verbindungen mit einem Durchmesser von bis zu 100 Å verwendet.

Eingegangen am 25. April 2014,
veränderte Fassung am 10. Juli 2014
Online veröffentlicht am 11. September 2014

Stichwörter: 2D-Materialien · Dichtefunktionaltheorie · Nanoflocken · Quanten-Confinement · Übergangsmetallchalkogenide

- [1] E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii in *Statistical Physics*, Part I & II, Pergamon, Oxford, **1980**.
- [2] N. D. Mermin, H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, *17*, 1133.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, *438*, 197.
- [5] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 934.
- [6] R. Mas-Balleste, C. Gomez-Navarro, J. Gomez-Herrero, F. Zamora, *Nanoscale* **2011**, *3*, 20.
- [7] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, *Science* **2013**, *340*, 1420.
- [8] P. Miró, M. Auddifred, T. Heine, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6537.
- [9] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699.
- [10] Y. G. Li, H. L. Wang, L. M. Xie, Y. Y. Liang, G. S. Hong, H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296.
- [11] J. Xiao, D. Choi, L. Cosimbescu, P. Koech, J. Liu, J. P. Lemmon, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4522.
- [12] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 263.
- [13] Y. Wang, J. Z. Ou, S. Balendhran, A. F. Chrimes, M. Mortazavi, D. D. Yao, M. R. Field, K. Latham, V. Bansal, J. R. Friend, S. Zhuiykov, N. V. Medhekar, M. S. Strano, K. Kalantar-zadeh, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10083.
- [14] P. Miró, M. Ghorbani-Asl, T. Heine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3015; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3089.
- [15] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245213.
- [16] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805.
- [17] A. Splendiani, L. Sun, Y. B. Zhang, T. S. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1271.
- [18] L. Lin, Y. Xu, S. Zhang, I. M. Ross, A. C. M. Ong, D. A. Allwood, *ACS Nano* **2013**, *7*, 8214.
- [19] J. H. Han, S. Lee, J. Cheon, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2581.
- [20] S. Jeong, D. Yoo, J. T. Jang, M. Kim, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18233.
- [21] S. Jeong, J. H. Han, J. T. Jang, J. W. Seo, J. G. Kim, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14500.
- [22] C. M. Fang, R. A. de Groot, C. Haas, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 4455.
- [23] A. Carvalho, R. M. Ribeiro, A. H. C. Neto, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 115205.
- [24] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1755.
- [25] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [26] ADF2013, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [29] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- [30] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [31] BAND2013, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [32] B. Aradi, B. Hourahine, T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5678.
- [33] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260.
- [34] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 12947.
- [35] G. Seifert, D. Porezag, T. Frauenheim, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58*, 185.
- [36] G. Dolgonos, B. Aradi, N. H. Moreira, T. Frauenheim, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 266.