



Fundação Universidade Federal do ABC

Pró reitoria de pesquisa

Av. dos Estados, 5001, Santa Terezinha, Santo André/SP, CEP 09210-580

Bloco L, 3ºAndar, Fone (11) 3356-7617

iniciacao@ufabc.edu.br

Projeto de Iniciação Científica submetido para  
avaliação no Edital: 04/2022

**Título do projeto:** Crescimento de monocristais do termoeletrico SnSe pelo método de *flux-melt*: avaliando a influência do fluxo na concentração de portadores de carga.

**Palavras-chave do projeto:** calcogenetos, termoeletricidade, monocristais, flux-melt

**Área do conhecimento do projeto:** Física da Matéria Condensada



Fundação Universidade Federal do ABC

Pró reitoria de pesquisa

Av. dos Estados, 5001, Santa Terezinha, Santo André/SP, CEP 09210-580

Bloco L, 3ºAndar, Fone (11) 3356-7617

iniciacao@ufabc.edu.br

## Sumário

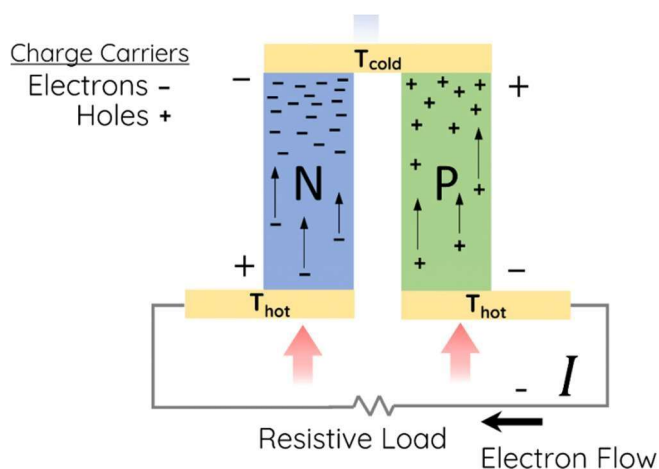
|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 1 Resumo.....                      | 2  |
| 2 Introdução e Justificativa ..... | 2  |
| 3 Objetivos .....                  | 7  |
| 4 Metodologia.....                 | 8  |
| 5 Viabilidade (Opcional).....      | 8  |
| 6 Cronograma de atividades .....   | 10 |
| Referências.....                   | 11 |

## 1 Resumo

A demanda crescente por fontes sustentáveis de energia tem impulsionado a descoberta e o desenvolvimento de novos materiais termoelétricos de alta performance. Diversos experimentos da ciência espacial requerem um controle preciso e constante da temperatura do ambiente para aplicações em naves espaciais, sondas e satélites. Nessa área, é extremamente desejável desenvolver materiais termoelétricos de baixo custo e baixa toxicidade, usando substâncias abundantes, pouco tóxicas e fáceis de manipular. Nesse sentido, destacam-se os materiais de calcogenetos de metais de transição, que têm recentemente recebido destaque na academia devido às suas propriedades eletrônicas e térmicas vantajosas para diversas aplicações em termoeletricidade. No presente projeto, propomos prospectar a viabilidade de crescer monocristais do termoelétrico SnSe através do método de *flux-melt*, avaliando a influência do fluxo na natureza e concentração de portadores de carga. Estão previstas sínteses utilizando auto fluxo de Sn e Se, e fluxo de haletos-alcalinos. A identificação da fase e pureza dos materiais obtidos serão aferidas por medidas de difração de pó de raios-X à temperatura ambiente. Através de análise por refinamento de Rietveld dos difratogramas, poderão ser determinados a estrutura cristalina, o grupo espacial e os parâmetros de rede da(s) fase(s) formada(s). Caso obtido monocristais da fase desejada, serão realizadas medidas de efeito Hall para identificar a natureza dos portadores de carga (elétrons ou lacunas) e sua concentração.

## 2 Introdução e Justificativa

A termoelectricidade é o fenômeno no qual energia térmica é convertida em energia elétrica através do efeito Seebeck. No efeito Seebeck, a aplicação de um gradiente de temperatura entre as junções de dois materiais condutores ou semicondutores distintos induz uma diferença de potencial, conforme mostrado na figura 1



**Figura 1:** O efeito Seebeck em um gerador termoeletrico.

Fonte: *Applied Thermoelectric Resolutions*.

O aumento da temperatura em uma das extremidades provoca a agitação dos portadores de carga que resulta em uma distribuição de densidade de carga, gerando, dessa maneira, uma diferença de potencial. Isso nos permite definir o coeficiente Seebeck  $S$ :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (1)$$

sendo  $\Delta V$  a diferença de potencial e  $\Delta T$  o gradiente de temperatura. Os termopares utilizados nos geradores termoeletricos são constituídos de materiais do tipo n, nos quais os elétrons são os portadores de cargas, e do tipo p, em que o transporte de cargas é realizado por lacunas<sup>1</sup>.

Os dispositivos termoelétricos não possuem partes que se movem, são livres de barulho e vibrações, exigem pouca manutenção e possuem grande vida útil. Essas propriedades os tornam extremamente convenientes para operações em áreas isoladas na terra, ambientes extremos do espaço e outras superfícies interplanetárias. Geradores termoelétricos podem ser usados para diminuir o peso da aeronave associado ao gerenciamento térmico, já que reduzem a quantidade de calor que precisa ser gerenciado como resultado da conversão de energia térmica para elétrica; também possibilitam a melhoria da eficiência do sistema quando emparelhados com células solares produzir mais energia; reduzem custos como combustível por coleta de calor de resíduos do motor; além de reduzir emissões de carbono.

Dispositivos baseados em materiais termoelétricos têm, portanto, a capacidade de coletar o calor desperdiçado por diferentes fontes, como o sol, as plantas industriais, os motores automotivos, etc, e convertê-lo em eletricidade <sup>2</sup>. O potencial de um material termoelétrico em converter calor em eletricidade é quantificado pela figura de mérito  $ZT$ , uma grandeza adimensional dada por:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}, \quad (2)$$

onde  $S$  é o coeficiente Seebeck,  $\kappa$  é a condutividade elétrica,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\sigma$  é a condutividade térmica. A grandeza  $\kappa$  possui duas componentes:  $\kappa_e$ , que caracteriza a contribuição dos elétrons de condução à condutividade térmica, e  $\kappa_l$ , a contribuição fonônica. Conforme determina a lei de Wiedemann-Franz:

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (3)$$

onde  $L$  é o número de Lorentz (igual a  $2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W / K}^2$ ),  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin e  $\sigma$  é a condutividade elétrica. Assim, a contribuição da componente eletrônica à condutividade térmica é diretamente proporcional à condutividade elétrica <sup>3</sup>. A forte correlação entre essas propriedades representa um desafio para o aumento do valor da figura de mérito, pois para obter materiais termoelétricos de alta performance, é desejável alcançar grandes coeficientes de Seebeck, altas condutividades elétricas e baixas condutividades térmicas. Atualmente os valores de  $ZT$  de materiais na forma massiva (*bulk*) para uso comercial encontram-se na faixa 0.8-1.1 e representam uma eficiência de conversão de energia da ordem de 10% no dispositivo final <sup>4</sup>. Estima-se que um material com  $ZT = 4$  seja competitivo com motores de combustíveis fósseis em termos de custos e eficiência<sup>5</sup>.

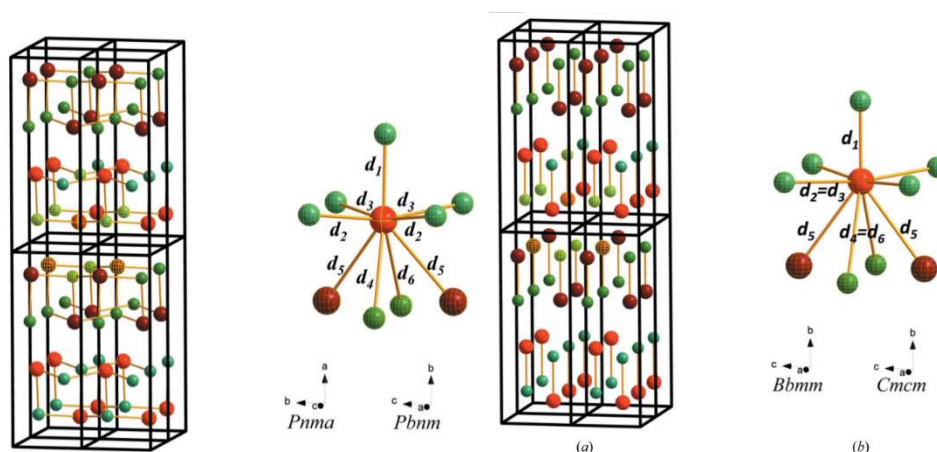
Na literatura científica, têm sido reportadas diversas estratégias para o aumento da figura de mérito, tais como: (i) o confinamento quântico dos elétrons portadores de carga <sup>6</sup>; (ii) a nano-estruturação sinérgica <sup>7</sup> e nano-inclusões permitindo o espalhamento acústico de fônons <sup>8</sup>; (iii) a convergência das bandas de valência dos elétrons <sup>9</sup>; (iv) a criação de defeitos cristalográficos a partir da inserção de impurezas na banda de valência <sup>10</sup> e (v) o emprego de estruturas complexas como as skutteruditas <sup>11</sup>, os clatratos <sup>12</sup>, os compostos de Zintl <sup>13</sup> e os filmes finos de redes heteroestruturadas<sup>14</sup>.

Dentre os diferentes tipos de materiais termoelétricos, os compostos lamelares de calcogenetos se destacam devido as suas propriedades únicas. Eles apresentam baixa condutividade térmica, e sua estrutura em camadas permite que sejam facilmente modificados de forma a melhorar a sua performance termoelétrica. Estas estruturas lamelares se caracterizam por exibirem fortes ligações covalentes ao longo das camadas e por forças fracas de van der Waals entre camadas. Essa estrutura lamelar possibilita separar o movimento dos portadores de carga e dos fônons; os portadores de carga podem deslocar-se efetivamente ao longo das camadas, ao passo que os fônons são significativamente espalhados entre camadas.

Dentre os materiais termoelétricos, os dicalcogenetos  $\text{WTe}_2$  <sup>15</sup>,  $\text{WSe}_2$  <sup>16</sup>,  $\text{MoTe}_2$  <sup>17</sup>,  $\text{MoS}_2$  <sup>18</sup> e  $\text{TiSe}_2$  <sup>19</sup> destacam-se devido às suas excelentes propriedades termoelétricas apresentadas na forma bulk. Os calcogenetos de bismuto, por sua vez, são particularmente interessantes para aplicações em condições de baixas temperaturas, devido ao seu baixo ponto de fusão e ao seu pequeno intervalo de banda proibida (gap)<sup>1</sup>. O telureto de bismuto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , por exemplo, é um semicondutor do tipo-n com uma banda proibida estreita (0.21 eV) e uma banda indireta de 0.15 eV. Tais atributos fazem dos calcogenetos de bismuto os melhores materiais para geração de energia em baixas temperaturas, apresentando um valor de  $ZT$  de aproximadamente 1.0 a 300 K. Diversas técnicas de engenharia de materiais têm surgido para melhorar esses índices. Por meio da inserção de defeitos pontuais em rede, os valores da condutividade térmica  $\kappa$  para o  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7}$  foram reduzidos a menos de  $1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 450 K, tendo sido alcançada uma figura de mérito de 1.2 <sup>20</sup>. Já a partir da incorporação de

nanoestruturas em materiais em sua forma massiva (*bulk*) foram reportados para o composto  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  valores de  $ZT$  de 1.4 a 373 K, e um baixo valor de condutividade térmica  $\kappa \sim 1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  <sup>21</sup>.

O seleneto de estanho (SnSe), por sua vez, se destaca para aplicações termoelétricas em altas temperaturas. O SnSe é um semicondutor do tipo-p com uma banda proibida de 0.86 eV. A estrutura eletrônica de banda do composto favorece baixos valores de condutividade térmica, da ordem de  $0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 800 K <sup>23-27</sup>. Ademais, o SnSe aceita um grande número de elementos que podem atuar como dopantes por elétrons ou vacâncias <sup>22</sup>. Em 2014, foram reportados para o SnSe monocristalino os excelentes valores de figura de mérito de 2.3 ao longo do eixo cristalográfico  $c$  e 2.62 ao longo do eixo  $b$  na temperatura de 973 K.



**Figura 2:** Estrutura do SnSe para a fase *Pnma* (esquerda) e *Cmcm* (direita).

Fonte: *Crystal Structure and phase transition of thermoelectric SnSe*<sup>37</sup>

O SnSe cristaliza na fase *Pnma* em baixas temperaturas e *Cmcm* em altas temperaturas (Figura 2). Sua estrutura possui duas duplas-camadas empilhadas ao longo do maior eixo, cada camada contendo ligações de Sn-Se em zigue-zague. Cada dupla-camada possui uma rede de ligações covalentes, enquanto que a ligação entre as duplas camadas é mais fraca, o que pode ser possivelmente explicado pelas interações de Van der Waals formadas.

São classificados 6 tipos de interações para cada átomo de Sn:  $d_1$ - $d_2$ : interações de curtas distâncias (2,7 a 2,8 Å),  $d_3$ - $d_4$ , de distâncias médias (3,3 a 3,4 Å), ligações Sn-Sn (3,5 Å), e a ligação adicional Sn-Se (4,1 Å). O átomo de Sn é deslocado do centro do retângulo formado pelos átomos de Se, e passa a se aproximar conforme aumenta a temperatura, até que, quando a transição de fase se



Fundação Universidade Federal do ABC

Pró reitoria de pesquisa

Av. dos Estados, 5001, Santa Terezinha, Santo André/SP, CEP 09210-580

Bloco L, 3ºAndar, Fone (11) 3356-7617

iniciacao@ufabc.edu.br

completa, por volta dos 807 K, a projeção do átomo na base do retângulo passa a se posicionar no centro do retângulo, porém o átomo é ligeiramente deslocado na direção b. Após a transição de fase, comparada com a fase de baixa temperatura, as distâncias d2 e d3 se igualam, assim como d4 e d6.

Devido às suas propriedades eletrônicas favoráveis, baixa condutividade térmica de rede e alto número de combinações possíveis com elementos que podem atuar como dopantes por elétrons ou por vacâncias, o SnSe apresenta grande potencial como material termoelétrico, podendo ter aplicações inclusive na indústria aeroespacial<sup>28</sup>. A adição de dopantes pode contribuir para reduzir a condutividade térmica da rede ao criar defeitos e espalhar fônons. No entanto, o nível de dopagem deve ser otimizado até um certo limite de forma a promover um aumento da condutividade elétrica sem afetar o coeficiente Seebeck. No caso do SnSe, os estudos têm focado nos efeitos de substituição química sobretudo em amostras policristalinas, visando aumentar a concentração de portadores de carga uma vez que o material puro apresenta uma condutividade elétrica mínima devido à deficiência de portadores intrínsecos<sup>29</sup>. Diferentes elementos dopantes (Ag, Na, I, Al, K, Zn et al.) têm resultado em uma otimização das propriedades termoelétricas do SnSe<sup>30-36</sup>. O uso de elementos terras-raras também foi investigado<sup>37</sup>. A substituição parcial de  $\text{Sn}^{4+}$  (5s2 5p2) por  $\text{Sm}^{3+}$  (4f6 6s2) se revelou uma forma efetiva de incrementar a condutividade por lacunas.

Os estudos em amostras monocristalinas de SnSe já são mais restritos. Embora o uso de monocristais não seja adequado para aplicações em larga escala, estudos conduzidos em amostras monocristalinas possibilitam uma investigação mais sistemática das propriedades intrínsecas do sistema, permitindo identificar os mecanismos físicos responsáveis por determinado comportamento. Desta forma, é possível sintonizar a propriedade desejável, como a concentração de portadores de carga, através do ajuste dos parâmetros de controle relevantes.

### 3 Objetivos

O projeto aqui proposto visa ampliar e aprofundar a formação acadêmico-científica da aluna, promovendo contato com práticas de investigação que incluem o estudo dos conceitos fundamentais relacionados ao tema de pesquisa, a revisão bibliográfica, o estabelecimento da metodologia adequada, o desenvolvimento de habilidades experimentais, entre outras. Neste ano, a aluna foi selecionada para integrar o núcleo de pesquisa da Rocket Design, equipe formada por estudantes da Universidade Federal do ABC com o intuito de projetar e desenvolver foguetes experimentais. A introdução da aluna no núcleo de pesquisa proporcionará o contato com outros discentes para o compartilhamento de conhecimento em diversas áreas da ciência aeroespacial (como Novos Materiais, Propulsão, Simulação Computacional, Fenômenos de Transporte, etc), área pela qual a estudante tem demonstrado interesse. Esperamos, assim, que este projeto focado em materiais



Fundação Universidade Federal do ABC

Pró reitoria de pesquisa

Av. dos Estados, 5001, Santa Terezinha, Santo André/SP, CEP 09210-580

Bloco L, 3º Andar, Fone (11) 3356-7617

iniciacao@ufabc.edu.br

termoelétricos contribua para a inserção da aluna no núcleo e abra perspectivas de novas colaborações e desenvolvimento de novos materiais de interesse, em particular, na área aeroespacial.

Do ponto de vista científico, o projeto objetiva prospectar a viabilidade de crescer monocristais de SnSe através da técnica de auto fluxo de Sn e Se e de fluxo de haletos-alcalinos, avaliar a qualidade dos monocristais do ponto de vista estrutural e investigar a natureza e a dependência da concentração de portadores de carga em função das condições de síntese.

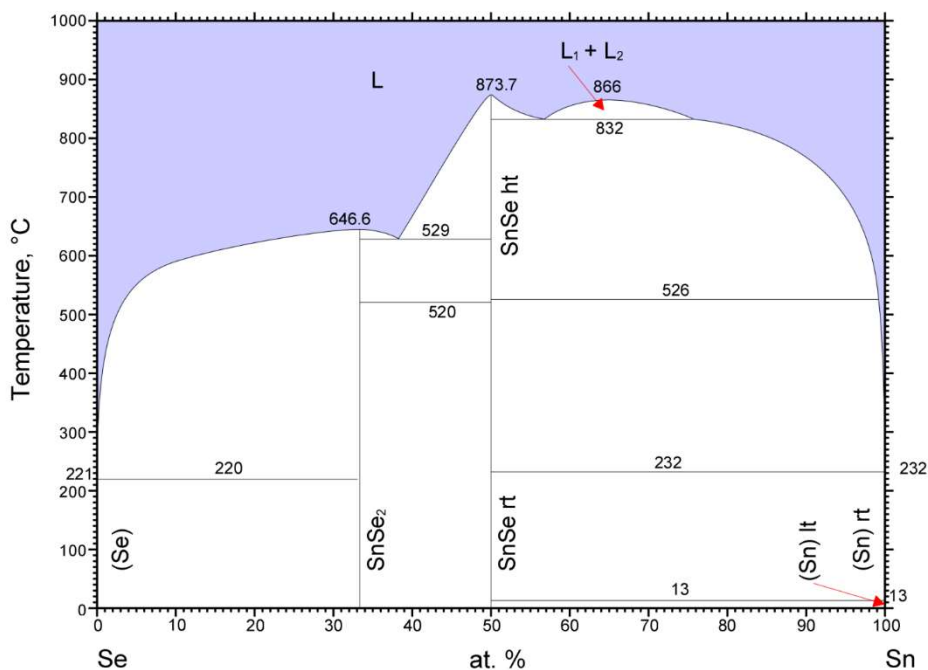
## 4 Metodologia

Neste projeto propomos crescer monocristais de SnSe através do método de auto fluxo metálico e/ou de fluxo de haletos-alcalinos.

A técnica de fluxo metálico consiste em crescer amostras monocristalinas em um meio com um solvente de baixo ponto de fusão. No caso do composto SnSe, será utilizado um excesso de Sn ou Se, ambos elementos constituintes do material a ser sintetizado. O tratamento térmico consiste basicamente em elevar a temperatura dos reagentes elementais (Sn e Se), acondicionados em tubos de quartzo e selados em vácuo, desde a temperatura ambiente até um pouco acima de 873,7 °C, temperatura na qual ocorre a formação da fase SnSe a partir de uma fusão congruente, de acordo com o diagrama de fases binário do sistema Sn-Se (figura 3). A partir daí a ampola de quartzo é resfriada lentamente de forma a promover a nucleação e crescimento dos monocristais. Na sequência, a ampola é retirada do forno, a uma temperatura superior à temperatura de fusão do fluxo, e rapidamente centrifugada de forma a permitir a separação dos cristais do fluxo.

No caso do crescimento por fluxo de haletos-alcalinos, quantidades estequiométricas de Sn e Se são misturadas ao fluxo de NaCl/KCl, e levadas ao forno para tratamento térmico adequado em tubo de quartzo selado em vácuo. Neste caso, porém, não há necessidade de realizar a etapa de centrifugação. Os cristais são separados do fluxo por dissolução em água do NaCl/KCl. O uso deste fluxo já se revelou apropriado para o crescimento de monocristais de FeSe, conforme demonstrou um estudo conduzido por ex-aluno de Iniciação Científica do grupo de pesquisa.





**Figura 3:** Diagrama de fases binário Sn-Se.

Fonte: ASM Materials-Link para acesso:

[https://bdec.dotlib.com.br/inicio\\_asm/application/alloy\\_phase\\_diagram\\_database](https://bdec.dotlib.com.br/inicio_asm/application/alloy_phase_diagram_database)

A identificação da fase e pureza dos materiais obtidos serão aferidas por medidas de difração de pó de raios-X à temperatura ambiente. Através de análise por refinamento de Rietveld dos difratogramas, poderão ser determinados a estrutura cristalina, o grupo espacial e os parâmetros de rede da(s) fase(s) formada(s). A aluna já possui experiência com o tipo de análise estrutural proposta, adquirida em função do desenvolvimento de projetos anteriores no grupo. Se crescida a fase desejada, serão realizadas medidas de efeito Hall a fim de identificar a natureza dos portadores de carga (elétrons ou lacunas) e sua concentração. Neste caso, a aluna deverá conduzir inicialmente um estudo sobre os fundamentos do efeito Hall e da técnica experimental que permite a caracterização do fenômeno.

A aluna permanecerá se reunindo semanalmente com a orientadora e com os demais membros do grupo de pesquisa. Nessas reuniões, a aluna terá a oportunidade de tirar as suas dúvidas, discutir o andamento do trabalho e apresentar uma síntese das atividades realizadas na semana.

## 5 Viabilidade (Opcional)

A síntese dos materiais contará com a infraestrutura proporcionada pelo laboratório do grupo de pesquisa, o qual conta com toda a infraestrutura necessária: fornos, balança analítica, capela, reagentes, etc. As medidas de difração de pó de raios-X serão realizadas no Difrátômetro de Raios-x D8 Focus (marca Bruker) da Central Experimental Multiusuários (CEM) da UFABC. As medidas de efeito Hall serão realizadas com o opcional “Transporte AC” do equipamento PPMS (Physical Properties Measurement System) da CEM. O projeto conta com o apoio dos recursos dos projetos FAPESP Temático #2017/10581-1 e FAPESP EMU #2017/20989-8.

## 6 Cronograma de atividades

1. Etapa 1
  - a. Participação nas reuniões semanais de grupo
  - b. Revisão bibliográfica sobre crescimento de monocristais de SnSe
  - c. Estudo sobre efeito Hall
2. Etapa 2
  - a. Crescimento dos monocristais pelo método de auto-fluxo de Sn e Se
  - b. Caracterização por difração de raios-x das amostras sintetizadas e análise dos dados
  - c. Elaboração do relatório parcial de Iniciação Científica
3. Etapa 3
  - a. Caracterização por medidas de efeito Hall e análise dos dados
  - b. Crescimento dos monocristais pelo método de flux-melt com fluxo de NaCl/KCl
  - c. Caracterização por difração de raios-x das amostras sintetizadas e análise dos dados
4. Etapa 4
  - a. Caracterização por medidas de efeito Hall e análise dos dados
  - b. Elaboração do relatório final de Iniciação Científica

Tabela 1 – Cronograma de atividades previstas

| Etapa | Mês |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|-------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|       | 01  | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 | 11 | 12 |
| 1.a.  | X   | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  |
| 1.b.  | X   | X  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 1.c.  |     |    | X  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 2.a.  |     |    |    | X  | X  |    |    |    |    |    |    |    |
| 2.b.  |     |    |    |    | X  | X  |    |    |    |    |    |    |
| 2.c.  |     |    |    |    |    | X  |    |    |    |    |    |    |
| 3.a.  |     |    |    |    |    |    | X  | X  |    |    |    |    |



|      |  |  |  |  |  |  |   |   |   |   |   |   |
|------|--|--|--|--|--|--|---|---|---|---|---|---|
| 3.b. |  |  |  |  |  |  | X | X |   |   |   |   |
| 3.c. |  |  |  |  |  |  |   | X | X |   |   |   |
| 4.a  |  |  |  |  |  |  |   |   |   | X | X |   |
| 4.b  |  |  |  |  |  |  |   |   |   |   | X | X |

## Referências

- [1] Beretta, D. Thermoelectrics: From history, a window to the future. *Materials Science & Engineering*, [138](#), 100501, 2019.
- [2] Lucas, P.; Conseil, C.; Yang, Z.; Hao, Q.; Cui, S.; Boussard-Pledel, C.; Bureau, B.; Gascoin, F.; Caillaud, C.; Gulbiten, O.; Guizouarn, T.; Baruah, P.; Licand, Q.; Lucas, J. "Thermoelectric bulk glasses based on the Cu–As–Te–Sesystem". *J. Mater. Chem. A*, 1,8917, 2013.
- [3] G. Jeffrey Snyder. S. Toberer Eric. "Complex thermoelectric materials". *Nature materials*. California Institute of Technology, Vol 7, 2008.
- [4] Snyder, G.; Toberer, E. "Complex thermoelectric materials". *Nature Mat.* 7105, 2008.
- [5] Vining, C. B. "An inconvenient truth about thermoelectrics". *Nature Materials*, 883, 2009.
- [6] Hicks, L.D.; Dresselhaus, M.S. "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit". *Phys. Rev. B* 1993, 47, 12727–12731, 1993.
- [7] Sootsman, J.R.; Kong, H.; Uher, C.; D'Angelo, J.J.; Wu, C.-I.; Hogan, T.P.; Caillat, T.; Kanatzidis, M.G. "Large Enhancements in the Thermoelectric Power Factor of Bulk PbTe at High Temperature by Synergistic Nanostructuring". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 8618–8622, 2008.
- [8] Cook, B.A.; Kramer, M.J.; Harringa, J.L.; Han, M.-K.; Chung, D.-Y.; Kanatzidis, M.G. "Analysis of Nanostructuring in High Figure-of-Merit  $\text{Ag}_{1-x}\text{PbmSbTe}_{2+m}$ ". *Thermoelectric Materials. Adv. Funct. Mater.*, 19, 1254–1259, 2009.
- [9] Banik, A.; Shenoy, U.S.; Anand, S.; Waghmare, U.V.; Biswas, K. "Mg Alloying in SnTe Facilitates Valence Band Convergence and Optimizes Thermoelectric Properties". *Chem. Mater.*, 27, 581–587, 2015.
- [10] Zhang, Q.; Liao, B.; Lan, Y.; Lukas, K.; Liu, W.; Esfarjani, K.; Opeil, C.; Broido, D.; Chen, G.; Ren, Z. "High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe". *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110, 13261–13266, 2013.



- [11] Zhao, W.; Wei, P.; Zhang, Q.; Dong, C.; Liu, L.; Tang, X. "Enhanced Thermoelectric Performance in Barium and Indium Double-Filled Skutterudite Bulk Materials via Orbital Hybridization Induced by Indium Filler". *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3713–3720, 2009.
- [12] Matt Beekman and David G. Cahill. "Inorganic Crystals with Glass-Like and Ultralow Thermal Conductivities". *Cryst. Res. Technol.*, 52, 1700114, 2017.
- [13] Toberer, E.S.; May, A.F.; Snyder, G.J. "Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials". *Chem. Mater.*, 22, 624–634, 2010.
- [14] Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts, T.; O'Quinn, B. "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit". *Nature*, 413, 597–602, 2001.
- [15] Liu, G.; Sun, H.Y.; Jian, Z.; Li, Q.F.; Wan, X.-G. "First-principles study of lattice thermal conductivity of Td-WTe<sub>2</sub>". *New J. Phys.*, 18, 033017, 2016.
- [16] C. Chiriac, D. G. Cahill, N. Nguyen, D. Johnson, A. Bodapati, P. Keblinski, P. Zschack, "Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe<sub>2</sub> crystals", *Science* 315(5810), 351-353, 2006.
- [17] Palchetti, I. Manca, N.; Patil, B.; Pellegrino, L; Marré, D. "Review on thermoelectric properties of transition metal dichalcogenides". *Nano Futures*, 4, 032008, 2020.
- [18] K. Hippalgaonkar, Y. Wang, Y. Ye, D. Y. Q., H. Zhu, Y. Wang, J. Moore, S. G. Louie, X. Zhang, "High thermoelectric power factor in two-dimensional crystals of MoS<sub>2</sub>" *Phys. Rev. B* 95, 115407, 2017.
- [19] Gang, L.; Hong, Y.S.; Jian, Z.; Qing, F. L.; Xian, G. W. "The first-principles and BTE investigation of phonon transport in 1T-TiSe<sub>2</sub>". *New J. Phys.* 18, 033017, 2016.
- [20] L. Hu, T. Zhu, X. Liu, X. Zhao. "Point Defect Engineering of High-Performance Bismuth-Telluride-Based Thermoelectric Materials". *Adv. Funct. Mater.*, 24, 5211–5218, 2014.
- [21] Poudel, B.; Hao, Q.; Ma, Y.; Lan, Y.; Minnich, A.; Yu, B.; Yan, X.; Wang, D.; Muto, A.; Vashaee, D.; Chen, X.; Liu, J.; Dresselhaus, M.S.; Chen, G.; Ren, Z. "High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys". *Science*, 320, 634–638, 2008.
- [22] Candolfi, C.; El Oualid, S.; Ibrahim, D.; Misra, S.; El Hamouli, O.; Léon, A.; Dauscher, A.; Masschelein, P.; Gall, P.; Gougeon, P.; Semprimoschnig, C.; Lenoir, B. "Thermoelectric materials for space applications". *CEAS Space Journal*, 2021.
- [23] Pletikosić, I., von Rohr, F., Pervan, P., Das, P.K., Vobornik, I., Cava, R.J., Valla, T. "Band structure of the IV–VI black phosphorus analog and thermoelectric SnSe". *Phys. Rev. Lett.* 120, 156403, 2018.



- [24] Wang, Z., Fan, C., Shen, Z., Hua, C., Hu, Y., Sheng, F., Lu, Y., Fang, H., Qiu, Z., Lu, J., Liu, Z., Liu, W., Huang, Y., Xu, Z.-A., Shen, D.W., Zheng, Y.: Defects controlled hole doping and multivalley transport in SnSe single crystals. *Nat. Commun.* 9, 47, 2018.
- [25] Kutorasinski, K., Wiendlocha, B., Kaprzyk, S., Tobola, J. Electronic structure and thermoelectric properties of n- and p-type SnSe from first-principles calculations”. *Phys. Rev. B* 91, 205201, 2015.
- [26] Li, C.W., Hong, J., May, A.F., Bansal, D., Chi, S., Hong, T., Ehlers, G., Delaire, O. “Orbitally driven giant phonon anharmonicity in SnSe”. *Nat. Phys.* 11, 1063, 2015.
- [27] Bansal, D., Hong, J., Li, C.W., May, A.F., Porter, W., Hu, M.Y., Abernathy, D.L., Delaire, O. “Phonon anharmonicity and negative thermal expansion in SnSe”. *Phys. Rev. B* 94, 054307, 2016.
- [28] Candolfi, C., Oualid, S.E., Ibrahim, D. et al. Thermoelectric materials for space applications. *CEAS Space J* 13, 325–340, 2021.
- [29] [H.Q. Leng, M. Zhou, J. Zhao, Y.M. Han, L.F. Li, J. Electron. Mater. 45, 527– 528, 2015.
- [30] (L.D. Zhao, G.J. Tan, S.Q. Hao, J.Q. He, Y.L. Pei, H. Chi, H. Wang, S.K. Gong, H.B. Xu, V.P. Dravid, C. Uher, G.J. Snyder, C. Wolverton, M.G. Kanatzidis, *Science* 351, 141–142, 2016.
- [31] C.L. Chen, H. Wang, Y.Y. Chen, T. Day, G.J. Snyder, *J. Mater. Chem. A* 2, 11171, 2014.
- [32] T.R. Wei, C.F. Wu, X.Z. Zhang, Q. Tan, L. Sun, Y. Pan, J.F. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 30102, 2015.
- [33] Q. Zhang, E.K. Chere, J.Y. Sun, F. Cao, K. Dahal, S. Chen, G. Chen, Z.F. Ren, *Adv. Energy Mater.* 5, 1500360, 2015.
- [34] N.K. Singh, S. Bathula, B. Gahtori, K. Tyagi, D. Haranath, A. Dhar, *J. Alloys Compd.* 668, 152–158, 2016.
- [35] Y.X. Chen, Z.H. Ge, M.J. Yin, D. Feng, X.Q. Huang, W.Y. Zhao, J.Q. He, *Adv. Funct. Mater.* 26, 6836, 2016.
- [36] J.C. Li, D. Li, X.Y. Qin, J. Zhang, *Scr. Mater.* 1266, 2017.
- [37] *Materials Research Bulletin* 93, 366–372, 2017.

