

Générateurs thermo-électriques

John Stockolm, Marvel

Marvel Thermoelectrics -11 rue Joachim du Bellay, Marsinval F-78540 Vernouillet, France.
Email: marveljs@imaginet.fr

Les origines et l'histoire de la thermo-électricité - Les principes et les équations de la thermo-électricité - Un bref aperçu des fabricants de générateurs et des fabricants des modules thermo-électriques - Les microgénérateurs définis comme ayant une puissance inférieure au watt électrique - Les développements actuels - La seule application portable actuelle est la montre - les perspectives pour l'avenir.

Origines de la thermo-électricité

Volta semble être le premier en 1794 à avoir mis en évidence un phénomène thermo-électrique. Le livre de Mario Glozzi « Storia della Fisica » de 1796, comporte une section « effets thermo-électriques ». Il indique que Volta avait mis une extrémité d'un conducteur en fer dans de l'eau bouillante et constater l'effet d'un courant électrique sur une grenouille. C'est donc un phénomène thermo-électrique.

Mais ce n'est qu'en 1822 que **Thomas Seebeck** [1] montre qu'un apport thermique à la jonction de deux matériaux différents **a** et **b**, conducteurs de l'électricité, crée une différence de potentiel **V**. Ce phénomène est appelé effet Seebeck.

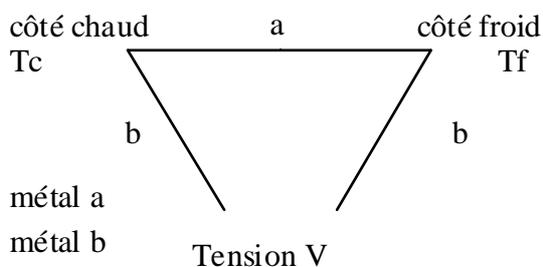


Figure 1: L'effet Seebeck

Le coefficient Seebeck α caractérise les thermocouples et les générateurs thermo-électriques où V est la tension en volts, T_c est la température absolue de la jonction chaude, et T_f la température absolue de la jonction froide.

L'effet opposé fut découvert par **Jean Peltier** [2] en 1834. Il montre qu'en faisant circuler un courant continu I dans une succession de conducteurs différents, il

s'établit une différence de température entre les jonctions successives, ce qui produit un transfert de chaleur entre la jonction froide qui absorbe de la chaleur et la jonction chaude qui dégage de la chaleur q . Cet effet est utilisé pour produire du froid.

Il n'est pas surprenant que les deux phénomènes soient liés. Ce qui est plus remarquable c'est qu'en 1855 **William Thomson** (devenu Lord **Kelvin**) dérivait non seulement la relation entre les deux phénomènes mais du coup prédisait un troisième effet jusqu'alors inconnu, qu'on appela l'effet Thomson.

L'effet Thomson [3] τ provient de la coexistence du courant I et d'un gradient de température dT/dx . Il produit de la chaleur ou du froid par unité de longueur.

$$\tau = (dq/dx)/(I dT/dx)$$

Thomson obtient alors l'équation connue comme l'équation Kelvin.

$$\tau_a - \tau_b = T \cdot d\alpha_{ab}/dT$$

où T est la température absolue en K

A l'exception de l'utilisation des thermocouples pour la mesure de température, les deux effets Seebeck et Peltier restent sans application pendant plus de 100 ans.

Un thermocouple ne produit qu'une très faible puissance électrique. Il produit une tension qui caractérise une différence de température.

Principes de la thermo-électricité

Conservation de l'énergie

Les équations qui régissent les phénomènes thermo-électriques sont simples. Nous utiliserons le concept de la boîte noire pour montrer la conservation de l'énergie, puis nous examinerons ensuite les échanges thermiques en son intérieur.

Puissance entrante = puissance sortante

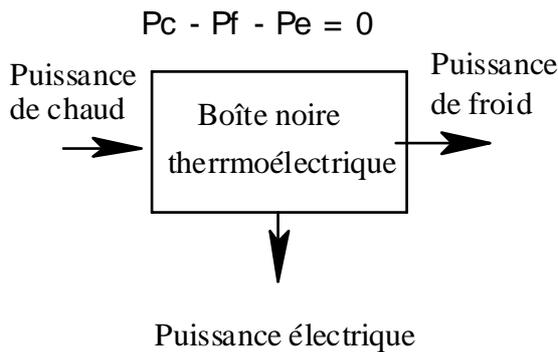


Figure 2 : Boîte noire

Caractéristiques des matériaux thermo-électriques

Les matériaux thermo-électriques sont caractérisés par 3 paramètres α , β , λ :

α : Coefficient Seebeck (V/K)

β : Résistivité électrique ($\Omega^2 \cdot m$)

λ : Conductibilité thermique (W/(m*K))

Il y a toujours deux matériaux, l'un de type n (excès d'électrons) l'autre de type p (déficit d'électrons). Chaque matériau a ses propres caractéristiques. Nous nous intéressons à la demi somme de leurs caractéristiques. Nous donnons à titre d'exemple les caractéristiques du tellure de bismuth :

$$\alpha = 200 \mu V/K$$

$$\beta = 10 \mu \Omega^2 \cdot m$$

$$\lambda = 1,5 W/(m \cdot K)$$

Ces trois paramètres sont groupés en vue de former avec la température absolue T un nombre sans dimension.

$$Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \lambda) K^{-1} \text{ appelé coefficient de mérite } Z.$$

Associé avec T on obtient le coefficient ZT qui est sans dimension. Aujourd'hui les meilleurs matériaux ont un **ZT = 1**.

En production de froid on parle surtout de Z. A température ambiante comme T est voisin de 300 K on obtient $Z = 3,3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$

Les paramètres ρ et λ sont associés au facteur géométrique GF des éléments thermo-électriques.

$GF = S/L$ c'est-à-dire le rapport de la section de l'élément thermo-électrique sur la longueur de l'élément thermo-électrique ainsi :

$$R : \text{résistance électrique} = \rho / GF$$

$$C : \text{conductance thermique} = \lambda \cdot GF \text{ W/K}$$

Les paramètres αR et C caractérisent les effets thermo-électriques dans les équations de la thermoélectricité.

Équations de la thermo-électricité

$$P_c = \alpha \cdot I \cdot T_c - R \cdot I^2 / 2 + C (T_c - T_f)$$

$$P_f = \alpha \cdot I \cdot T_f + R \cdot I^2 / 2 + C (T_c - T_f)$$

$$P_e = P_c - P_f = \alpha \cdot I \cdot (T_c - T_f) - R \cdot I^2$$

Où :

R = résistance électrique (Ω)

C = conductance thermique (W/K)

T_f = température absolue de la surface froide (K)

T_c = température absolue de la face chaude (K)

I = intensité du courant électrique (continu) (A)

Le courant électrique (continu) est "freiné" par la résistance électrique du circuit extérieur. On montre que la puissance électrique est maximum lorsque la résistance électrique extérieure R_c est égale à la résistance interne du générateur R.

$$I = \alpha (T_c - T_f) / (R + R_c)$$

La puissance électrique est $P_e = I^2 \cdot R_c$

Polarités

Dans la fonction de génération d'électricité, le courant électrique circule au niveau de la jonction froide du matériau p vers le matériau n.

Dans la fonction pompe à chaleur lorsque le matériau de type n est traversé par un courant il produit du froid du côté où sort le courant électrique. Donc c'est le contraire du générateur thermo-électrique.

Historique

Comme nous l'avons vu, l'origine scientifique date de 1822. L'application courante, est alors et est toujours restée celle de mesurer la température, c'est le thermocouple.

L'application à la génération d'électricité a été pour la première fois proposée par Rayleigh en 1885.

Altenkirch en 1911 [3] a développé une théorie satisfaisante sur la génération d'électricité et la réfrigération. Il a montré que des bons matériaux thermo-électriques devaient avoir un Seebeck élevé et une conductibilité thermique faible. C'est lui qui a proposé le Z pour caractériser les matériaux thermo-électriques et le ZT qui est sans dimension.

Les semi-conducteurs minéraux de Seebeck étaient bien connus mais les chercheurs ne les ont pas retenus, et ont travaillé sur les métaux et les alliages de métaux. Les rendements de ces couples ne sont que de 1 %.

La thermo-électricité fut de nouveau étudiée à la fin des années 1930 avec le développement de semi-conducteurs synthétiques présentant des effets Seebeck supérieurs à 100 microvolt/K. En 1947 **Telkes** [4] a construit un générateur avec un rendement de 5 %.

En 1949 **Ioffe** [5] a développé une théorie sur les semi-conducteurs thermo-électriques. Ses travaux classés secrets militaires ont été peu diffusés. En 1957 il a publié un livre en anglais [6] qui aujourd'hui est toujours intéressant à lire. Il montre une photo d'une lampe thermo-électrique qui alimente une radio.

Les Etats Unis se rendant compte des applications militaires ont lancé dans les années 1950 un grand programme de développement, l'une des applications étant des générateurs pour les sous-marins. La période de 1956 à 1972 est parfaitement décrite dans l'article de **Lynch** [7] « The breakthrough that never came ». La percée qui n'a jamais abouti. On prévoyait un marché énorme.

Le Dr. **Clarence Zener** (connu pour la diode qui porte son nom) a travaillé à partir de 1951 sur la thermo-électricité, il a cru à l'existence de matériaux à haute performance permettant des rendements de l'ordre de celui du cycle de vapeur d'eau. Il a reconnu en 1972 s'être trompé, les rendements atteignant au mieux 10 %.

Les seules applications furent surtout pour l'espace, puis le fond des mers et des endroits très hostiles à l'homme. Ces générateurs avaient comme source de chaleur des radio-isotopes, on les appelle des « radio-isotope thermoelectric generators » d'où le sigle RTG. On développa également des générateurs fonctionnant au fuel ou au gaz.

Fabricants de générateurs

Générateurs terrestres

Aujourd'hui il reste deux sociétés importantes à l'Ouest, **Teledyne** ainsi que **Global Thermoelectric Calgary** Alberta Canada créée en 1970, émanation de la société **3M**. La puissance de ces générateurs est au minimum d'une dizaine de watts. Par ailleurs il existe une petite société **Hi-Z**, émanation de **General Atomic**, qui très dynamique. Cette société fait beaucoup de développements financés par des contrats militaires et civils américains. Les développements portent sur un alternateur pour camion [8], des générateurs pour chaudières à gaz etc... Les fabricants automobiles suivent ce sujet de près.

Générateurs pour l'espace.

Ce sujet devient d'actualité seulement pour les micro-générateurs, voir ci-après.

Fabricants de sous-ensembles thermo-électriques.

Il s'agit des fabricants de modules thermo-électriques. Lorsque les températures maximales ne dépassent guère une centaine de degrés Celsius, les modules conçus pour la production de froid conviennent. Ils ne sont pas optimisés pour la génération d'électricité mais peuvent servir pour commencer un développement. Un article très intéressant de **Buist** [9] permet, à partir des caractéristiques de froid d'un module, de connaître ses performances en génération d'électricité.

Dans les années 1970 la température maximale admissible était de 150 °C et il y avait un seul fournisseur, **Cambion**. Depuis, d'autres sociétés ont développé des modules pouvant fonctionner à plus haute température. Le maximum pour un module au tellure de bismuth est de 200 °C sans protection contre l'atmosphère extérieure. Le maximum avec protection est 300 °C.

Les principaux fabricants de modules pour la génération d'électricité sont **Hi-Z** et **Melcor** aux Etats-Unis, **Altec** en Ukraine. La fabrication débute en Chine.

Le choix du module dépend d'abord de la température maximale de la face chaude. Les modules pour la production de froid utilisent tous du tellure de Bismuth dont la température max. est de l'ordre de 300 °C ; mais la température est limitée par la brasure utilisée, la plus répandue pour les modules de froid est un

eutectique BiSn dont la température de fusion est 138°C.

Aujourd'hui seuls des modules au tellure de bismuth sont commercialisés.

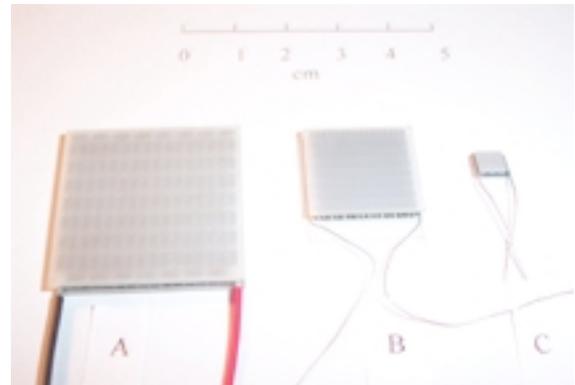


Figure 3 : Modules Termix et Thermion .

A et B sont de la Société Termix, Kiev Ukraine, Dimensions 30*30 et 20*20 mm (génération d'électricité). Ils fonctionnent jusqu'à 150 °C.

Le module Thermion Odessa Ukraine est un exemple de petit module pour la production de froid 5,7*6,3*1,6mm composé de 18 couples. (zhmurko@thermix.kiev.ua).

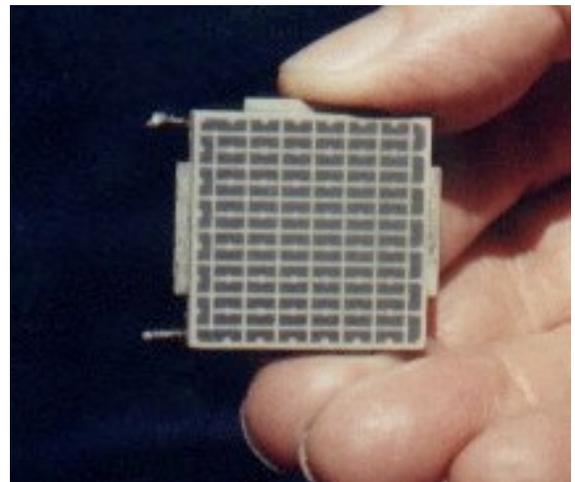


Figure 4 : Module HZ-2 de Hi-Z

Performances de HI-Z et d'Altec : Dimensions 29*29*0.5 mm. Entre 30°C et 230 °C il délivre 2,5 W sous 3,3 V avec un rendement de 4,5 %.

(www.HI-Z.com)

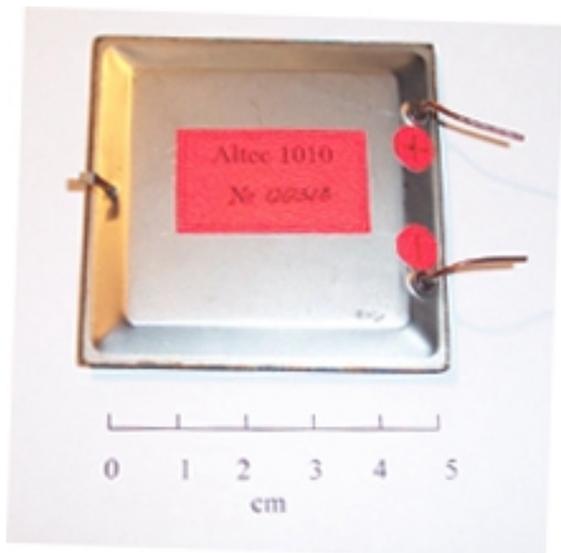


Figure 5 : Module Altec 1010.

Entre 30° et 250 °C, il produit 6W sous 4,4 V.
<http://ite.cv.ukrtel.net>

Au-delà il y a le tellure de plomb. Il est utilisé dans des appareils de **Global Thermoelectric** et **Teledyne** mais ces sociétés ne commercialisent pas leurs modules thermo-électriques. Puis il y a le FeSi₂ qui permet de monter à 750 °C mais dont le rendement ne dépasse guère 2 à 3%, C'est un matériau très étudié depuis de nombreuses années, on annonce un rendement de 5 %. Pour les hautes températures jusqu'à 900 °C, il y a le Silicium-Germanium utilisé pour l'espace mais il n'est pas commercialisé.

Microgénérateurs

Un microgénérateur signifie ici une puissance électrique inférieure au watt.

Applications pour l'espace

Les premières applications des RTG étaient militaires et pour l'espace en particulier les missions : Apollon, Pioneer, Viking, Voyager, Ukysses et Galileo. Pour la majorité de ces programmes, les RTG alimentaient les instruments et les puissances électriques étaient entre 25 et 70 mW avec 5 V. [10]

Aujourd'hui on travaille avec une source thermique de 1 W au plutonium 238 appelé Light weight radioisotope heater unit RHU utilisé depuis la Mission Galileo qui est devenu le standard certifié.

On cherche à perfectionner le générateur thermo-électrique avec un matériau à base de Bi-Te-Sb-Se. L'objectif est de recharger une pile à l'ion Li. Le générateur a un diamètre 85 mm et une longueur de 130 mm. La partie thermo-électrique est composée de 400 éléments de 0,45*0,45*35 mm, formant un volume de 11*11*35 mm.

La température de la face chaude est un peu supérieure à 100 °C. Avec une source RHU de 1 W on peut produire 22 mW sous 3,2 V.

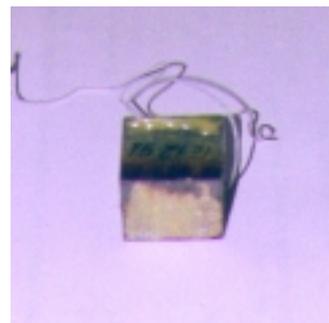


Figure 6 : Module thermo-électrique Biapos 1 watt, dimensions d'environ 15*15*25 mm

Ce module thermo-électrique a été photographié chez le fabricant **Biapos** à Moscou en 2000. Il est composé de 20 par 20 éléments de 0,45*0,45 mm de 35 mm de haut. Malheureusement on ne peut pas distinguer les éléments individuels sur cette photo. Ce matériel est décrit par **Pustolvalov** [10]

Stimulateurs cardiaques

La première application a été le générateur pour stimulateur cardiaque. Nous le présentons car il donne des idées, mais les progrès énormes dans les piles font qu'il n'est plus utilisé.

J'ai eu connaissance pour la première fois de cette application en 1973 lors d'une visite à **CIT Alcatel** pour obtenir du matériau thermo-électrique de leur fabrication. Cette activité thermo-électrique en France a été ensuite arrêtée.

En 1969 **M. Alais** et al de CIT Alcatel avaient publié « Générateur isotopique au plutonium 238 pour stimulateur implantable électrosystolique ». En 1972 la société **Siemens** a publié un article sur un microgénérateur [12]. Le microgénérateur comporte 316 couples de quelques micromètres d'épaisseur sur un support de Kapton. La source de chaleur est une capsule de plutonium 238. La température de la face chaude est de 120 °C, celle de la face froide de 35 °C. La puissance électrique est de 143 microwatt sous 4,5 V. Rendement de 0,16 % ce qui correspond à une puissance thermique de 90 mW.

L'**Institut Phonon** en Union soviétique (Ukraine) a fabriqué jusqu'au début des années 1980 des stimulateurs cardiaques avec un micro générateur dont la source thermique est également au plutonium 238. La puissance électrique était de 50 mW sous 6 V.

Applications portables.

L'**Institut Phonon**, devenu en 1990, l'**Institut de Thermoélectricité** a développé en 1985 un microgénérateur monté dans le couvercle arrière d'une montre. Une société horlogère de Moscou a trouvé que le microgénérateur était trop cher et le projet a été abandonné.

Aujourd'hui la seule application qui a débouché est celle des montres. La première société à avoir publié est **Seiko** [12]. Le schéma de la montre est donné figure 7.

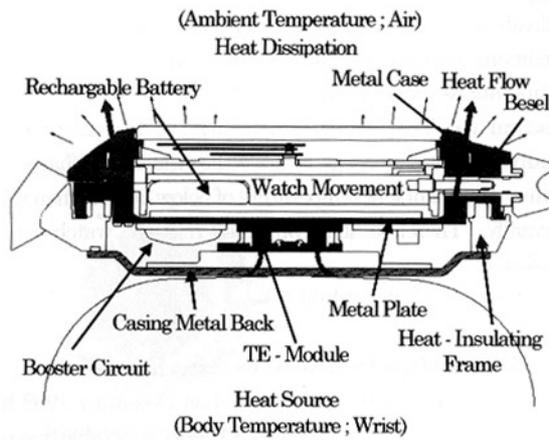


Figure 7 : Schéma de la montre Seiko intégrant un composant thermo-électrique [12]

Une image SEM de la partie thermo-électrique est donnée figure 8 :

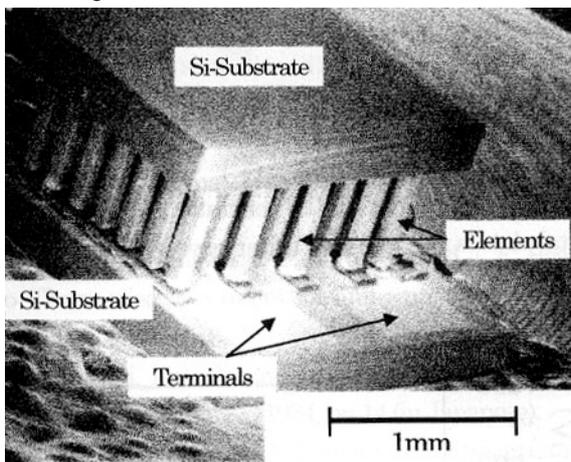


Figure 8 : Détail de la partie thermo-électrique de la montre Seiko [12]

Ce module thermo-électrique est composé d'éléments en tellure de bismuth.

Cette montre a été fabriquée et commercialisée en 1998, 1000 exemplaires ont été vendus à un prix de 1100 €.

En 2001, le Dr. **Kin ichi Uemura** [13] de l'**Institut Technologique thermo-électrique du Japon**, informait de la sortie d'une montre thermo-électrique **Citizen**.



Figure 9 : Montre thermo-électrique Citizen modèle CTY66-0341

(www.citizen.co.jp/release/01/010815ec.htm).

Le générateur thermo-électrique comporte 1242 couples, la puissance de sortie électrique est de 13,8 $\mu\text{W/K}$ sous une tension de 515 mV/K. Le prix de vente au Japon est d'environ 500 €.

En deux ans, on constate le prix de vente d'une montre thermo-électrique a diminué de moitié. Nous ne savons pas aujourd'hui quel va être l'avenir de cette application. Néanmoins ces sociétés ont ouvert la voie à une application de la thermo-électricité pour le portable.

Le Dr. Kin ichi Uemura indique qu'une étude conduite en 2000 pour alimenter les téléphones cellulaires n'a pas débouché.

L'acquis technique avec les montres est résumé ci-dessous :

Une montre consomme entre 1 et 2 microwatt. Le gradient de température disponible du poignet est de seulement 1 K. Seiko annonce que son générateur produit au maximum 22 microwatt sous 300 mV, un amplificateur de tension porte ensuite la tension à 1,5 V. Cette solution est plus économique que de produire directement thermo-électroniquement 1,5 V. La méthode de fabrication utilisée par Seiko consiste à utiliser un matériau fritté et ensuite de créer les éléments par enlèvement de matière. Le procédé est très onéreux, mais il permet de réaliser des prototypes pour voir l'ensemble des difficultés et de connaître les observations des utilisateurs.

Nous ne connaissons pas le procédé de fabrication choisi par **Citizen**. Cependant on sait qu'il est préférable pour un générateur d'électricité thermo-électrique d'avoir des éléments hauts (des centaines de micromètres) et de faible section (100*100 micromètres).

Développements

Le développement de la thermo-électricité a stagné de 1960 jusqu'au début des années 1990. En 1989 a été créée (à Nancy) la **Société Internationale de Thermo-électricité** de droit américain et la **Société Européenne de Thermo-électricité**.

En France dès le début des années 1980 les travaux des frères **Scherrer S.** et **H.** [16] de l'**Ecole des Mines de Nancy**, ont porté sur les connaissances de base du tellure de bismuth. Ils forment de nombreux thésards. **Jean-Pierre Fleurial** a eu son doctorat en 1988 et est parti en 1989 au JPL (**Jet Propulsion Laboratory**, le cerveau de la NASA) aux Etats Unis

En 1992 **Thierry Caillat** de Nancy le rejoint. JP Fleurial dirige actuellement le Département de thermo-électricité du JPL.

En 1993 **Hicks** et **Dresselhaus** ont montré qu'en réduisant le nombre des dimensions du système, on pourrait augmenter les performances des produits existants. Ceci eut un effet stimulateur sur toute la recherche thermo-électrique. Avant 1993, seul le JPL étudiait la thermo-électricité et c'était pour l'espace. Aucune université américaine étudiait la thermo-électricité. Aujourd'hui il y en a des dizaines. Dans les pays de l'Est de l'Europe les moyens financiers manquent cruellement. En France, outre l'Ecole des Mines de Nancy qui est le centre français de la thermoélectricité, il y a une équipe depuis de nombreuses années à Montpellier (**Tedenac** [17]), à Metz (**Boulanger**, dépôts électrolytiques [18]), une équipe à Caen (**Héber** [19]) et une équipe à Lille.

Les matériaux en cours d'étude aujourd'hui sont :

- $FeSi_2$ il atteint des rendements de 5 %. C'est un matériau très bon marché qui s'autoprotège dans l'air par oxydation. Personne ne le commercialise encore.
- skutterudites, c'est toute une famille de matériaux à base de $CoSb_3$ dopé. Il y a les semi- Heusler à base de Fe, V, Sb .
- les matériaux FGM (functional graded material). Les éléments thermo-électriques sont composés de matériaux différents superposés (Bi_2Te_3, Zn_4Sb_3 , skutterudite). On obtient en laboratoire des rendements de 21 %.
- Les matériaux à dimensions réduites : films 2D, fils 1D et billes 0D, où l'effet puit quantique prédomine. Ce domaine est en plein essor mais le Professeur **Millie Dresselhaus** du MIT qui a lancé cette voie de développement estime qu'il faudra 7 à 10 ans avant que les débouchés atteignent l'industrie.
- Aspect miniaturisation. La technologie courante est celle du matériau massif (bulk), or on ne sait pas fabriquer des éléments plus petit que 0,2 mm. On cherche à utiliser la technologie des circuits intégrés au silicium. Les technologies de dépôt sous vide atteignent difficilement le micromètre. Depuis quelques années on travaille sur les dépôts électrolytiques (**Boulanger** [A]) à Metz. Cette technologie doit permettre d'atteindre des dépôts de 100 micromètres.

Fabrications industrielles

Aujourd'hui à notre connaissance il y a une seule société qui fabrique et commercialise des micromodules pour la génération d'électricité. C'est la société **DTS** à Halle en Allemagne. Leur micromodule est décrit en [13].

Le matériau thermo-électrique qui est du tellure de bismuth est déposé par sputtering sur du Kapton. Une méthode très différente de celle utilisée par **Seiko**. Ci-dessous sont les performances de leur micromodule. Les dimensions sont 9,5*6,7*3,5 mm. La puissance

électrique est donnée en fonction de l'écart de température entre les deux faces.

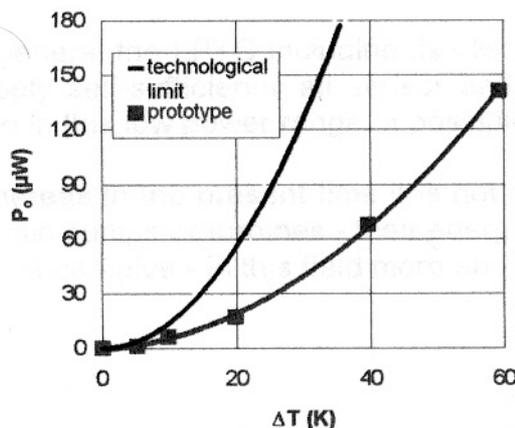


Figure 10 : Puissance électrique d'un micromodule DTS (brochure D.T.S.)

La grande nouveauté est le module en cours de développement à l'**Institut Fraunhofer de Freiburg**. Il travaille avec la Société **Infineon** [14]. Il s'agit de la technologie des microprocesseurs sur silicium. Ci-dessous la figure 11 montre le détail du générateur :

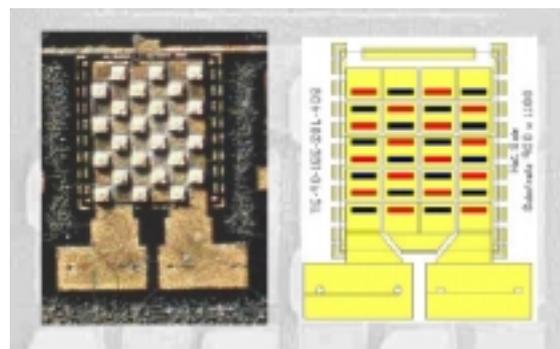


Figure 11 : Détail du générateur Infineon de 0,65*0,55 mm

Voici les performances mesurées sur des prototypes. La commercialisation est prévue en mars 2002.

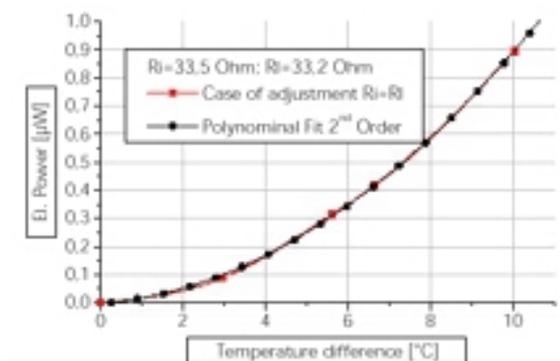


Figure 12 : Performances du générateur Infineon

Conclusions

Aujourd'hui la thermo-électricité n'a pas encore évolué suffisamment pour être réellement intéressante dans les applications portables. Néanmoins, l'application à la montre est un signe favorable.

Le meilleur matériau thermo-électrique actuel est le tellure de bismuth, il est possible que dans quelques années, on développe un Bi_2Te_3 plus performant en utilisant l'effet des puits quantiques. Ce qui pourrait permettre un gain en performance d'un facteur 2.

Les modules fabriqués par sputtering (dépôt sous vide) constituent déjà un progrès par rapport au matériau massif. Nous pensons que la technologie de dépôt électrolytique devrait contribuer à abaisser les coûts.

Il est très difficile de prévoir l'évolution de la technologie des circuits intégrés sur silicium. La société Infineon est le précurseur pour toute une nouvelle technologie de miniaturisation.

Références

- [1] T. J. Seebeck Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperature-differenz Abhandlung der Deutschen Akademie der Wissenschaftern zu Berlin (1822),265,373
- [2] J. C. Peltier Nouvelles expériences sur la calorité des courants électriques, Annales de chimie, I. VI (1834) 371-87
- [3] E. Altenkirch electrotehmische kalteerzeugung und reversible elektrische Heizung Physikalische Zeitschrift, 12 (1911) 920-4
- [4] M. Telkes The efficiency of thermoelectric generators. International journal of Applied Physics 18,(1947) 1116-27
- [5] A. I. Ioffe. Energeticheskie osnovi termoelektricheskikh batarey iz poluprovodnikov. Academy of Science of the USSR Moscow 1949
- [6] A. F. Ioffe Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling Infosearch London 1957
- [7] C. J. Lynch The Breakthrough that never came 7 Even 1972 M.I.IT. Press p 47-57
- [8] Kusch A. S., Bass J. C. et al "Thermoelectric development at Hi-Z Technology 20 th International conference on thermoelectrics Beijing 2001. IEEE Catalog N° 01TH8589 p 422-430
- [9] Buist R. J., Lau P. G., « Thermoelectric power generator design and selection from TE cooling module specifications. 16 th International conference on thermoelectrics Dresden 1997. IEEE Catalog N° 97TH8291 p 551-554
- [10] A. Pustovalov, V Gusev, Experimental confirmation of milliwatt power source concept. Proceedings 18 th International conference on thermoelectrics Baltimore 1999. IEEE Catalog N° 99TH8407 p 500-504
- [11] Renner Th. Et al « Eine thermoelektrische Isotopenbatterie für die Energieversorgung von hertzschrittmachern » Siemens Frosch.- entwickl.-Ber. Bd. 1, Nr. 4/72. p 355-361 Springer Verlag.
- [12] M. Kishi et al Micro-thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source ; Proceedings 18 th International conference on thermoelectrics Baltimore 1999. IEEE Catalog N° 99TH8407 p 301-307
- [13] Uemura K.I. private communication Dec 2001.
- [14] Stark I., Stordeur M. « New micro thermoelectric devices based on bismuth telluride-type thin solid films ». Proceedings 18 th International conference on thermoelectrics Baltimore 1999. IEEE Catalog N° 99TH8407 p 465-472
- [15] Lambrecht A., Boettner H. private communication 2001.
- [16] Scherrer H., Scherrer S. "An overview of the thermoelectric properties of the ternary (BiSb,Te) and (Bi,Te,Se) systems". Proceedings 12 th International conference on thermoelectrics Yokohama 1993 Edited by K. Matsuura. IEEE Japan ISBN 4-88686-037-0 p90-96
- [17] Tedenac J.C., et al "Phase diagram calculations of multicomponent systems, a tool for tailoring thermoelectric materials". 20 th International conference on thermoelectrics Beijing 2001. IEEE Catalog N° 01TH8589 p 371-374
- [18] Michel S., Stein N., Boulanger C. "Preparation of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ films by electroposition 6 th European workshop on thermoelectrics". Fraunhofer -Institute of physical measurement techniques. IPM. Freiburg Sept 2001. (www.ipm.fhg.de)
- [19] Hébert S. et al "Large Thermopower in metallic oxides : misfit cobaltites and mangano-ruthenates" Fraunhofer -Institute of physical measurement techniques. IPM. Freiburg Sept 2001. (www.ipm.fhg.de).