

GÉNÉRATION THERMOÉLECTRIQUE

J. G. Stockholm

Marvel Thermoelectrics -11 rue Joachim du Bellay, Marsinval F-78540 Vernouillet, France.

Email: marveljs@imaginet.fr

Résumé:

Les origines et l'historique de la thermoélectricité - Les principes et les équations de la thermoélectricité. - Un bref aperçu des fabricants de générateurs et des fabricants de modules thermoélectriques. - Les micro-générateurs 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.

1- Origines de la thermoélectricité

Volta semble être le premier en 1794 à avoir mis en évidence un phénomène thermoélectrique. Le livre de Mario Glozzi « Storia della Fisica » de 1796, comporte une section « effets thermoélectriques »

Il y indique que Volta avait mis une extrémité d'un conducteur en fer dans de l'eau bouillante et constate l'effet d'un courant électrique sur une grenouille. C'est donc un phénomène thermoélectrique.

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.

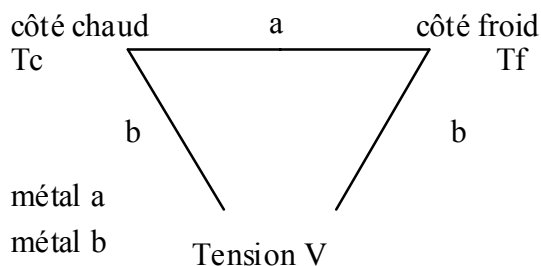


Fig 1 L'effet Seebeck

Le coefficient Seebeck α caractérise les thermocouples et les générateurs thermoélectriques 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 prédit 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.

2- Principes de la thermoélectricité

2.1- Conservation de l'énergie

Les équations qui régissent les phénomènes thermoélectriques 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

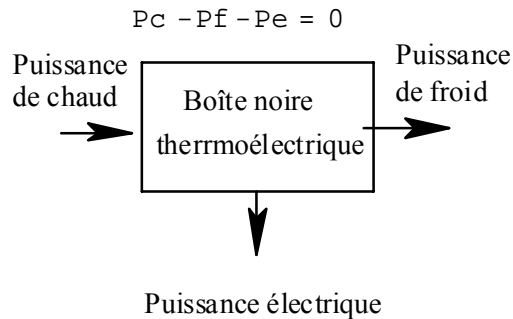


Fig. 2 Boîte noire

Il s'agit d'un générateur d'électricité où il entre de la chaleur et il sort de la puissance électrique et du froid.

$$P_e = P_c - P_f$$

2.2 Caractéristiques des matériaux thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par 3 paramètres α , ρ et λ

α : coefficient Seebeck (V/K)

ρ : résistivité électrique ($\Omega \cdot m$)

λ : conductibilité thermique ($W/(m \cdot K)$)

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 leur demi-somme des caractéristiques. Nous donnons à titre d'exemple les caractéristiques du tellure de bismuth.

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

$$\rho = 10 \mu \Omega \cdot m$$

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

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

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

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

R: résistance électrique = $\rho/GF \quad \Omega$

C: conductance thermique = $\lambda \cdot GF \quad W/K$

Les paramètres αR et C . caractérisent les effets thermoélectriques dans les équations de la thermoélectricité.

2.3 Équations de la thermoélectricité

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

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

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

où:

α . = coefficient Seebeck V/K

R = résistance électrique (Ω)

C = conductance thermique W/K

T_f = Température absolue de la face 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 égale à la résistance interne du générateur R .

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

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

2.4 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 thermosélectrique.

3- 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 thermoélectriques devaient avoir un Seebeck élevé et une conductibilité thermique faible. C'est lui qui a proposé le Z pour caractériser les matériaux thermosélectriques et le ZT qui est sans dimensions.

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 thermoélectricité fut de nouveau étudiée à la fin des années 1930 avec le développement de semi-conducteurs synthétiques avec 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 thermoélectriques. 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 thermoélectrique qui alimente une radio.

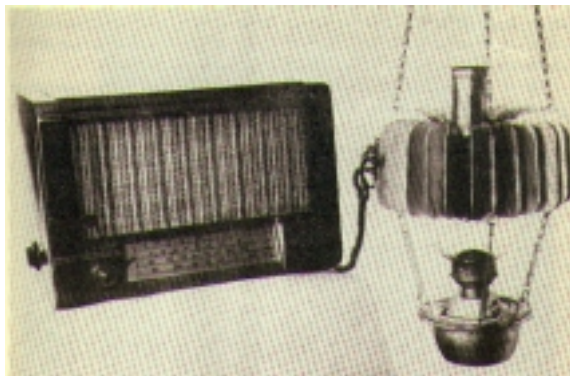


Fig. 3 Lampe thermoélectrique [6]

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 thermoélectricité. 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.

4- Fabricants de générateurs

4.1- Générateurs terrestres

Aujourd'hui il reste deux sociétés importantes à l'Ouest : une société américaine Teledyne et Global Thermoelectric Calgary Alberta Canada créée en 1970 une émanation de la société 3M (Scotch tape). La puissance de ces générateurs est au minimum d'une dizaine de watts. Par ailleurs il existe une petite Société Hi-Z très dynamique, une émanation de General Atomic. 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, actuellement ce n'est pas intéressant mais avec des développements en cours c'est envisageable.

4.2- Générateurs pour l'espace.

Ce sujet redevient d'actualité seulement pour les micro générateurs. Voir ci-après.

5- Fabricants de sous-ensembles thermoélectriques.

Il s'agit des fabricants de modules thermoélectriques. Lorsque les températures maximales ne dépassent guère une centaine de degré Celcius, 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, et 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 aux Etats-Unis Hi-Z, Melcor, en Ukraine Altec, et en Chine on commence à en fabriquer.

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 utilisée 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.

Les modules ci-dessous à la Fig. 4 : A et B sont de la Société Termix, Kiev, Ukraine, pour la génération d'électricité de dimensions 30*30 et 20*20 mm..Fonctionnant jusqu'à 150 °C.

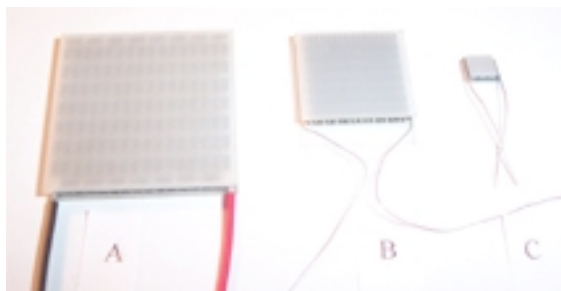


Fig. 4 Modules Termix et Thermion.
zhmurko@thermix.kiev.ua

Le module Fig. 4 est de Thermion, Odessa, Ukraine c'est un exemple de petit module pour la production de froid, qui peut également produire de l'électricité. 5,7*6,3*1,6mm composé de 18 couples.

www.zts.com/thermion/

Performances de HI-Z et d'Altec.

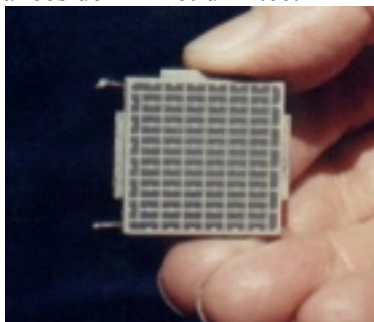


Fig. 5 Module HZ-2 de Hi-Z
Dimensions 29*29*0.5 mm.

Entre 30 et 230 °C produit 2,5 W sous 3,3 V avec un rendement de 4,5 %. (www.HI-Z.com).

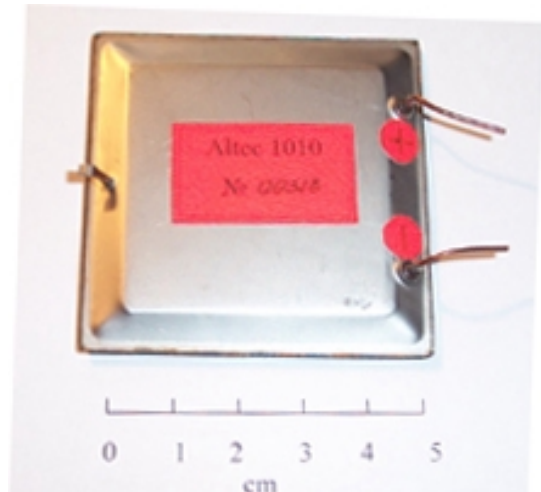


Fig. 6. Module Altec 1010.

Entre 30° et 250 °C Produit 6W sous 4,4 V.
Rendement 6 %

<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 thermoélectriques. 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.

6- Micro générateurs.

Un micro-générateur signifie ici une puissance électrique inférieure au watt.

6.1- 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. 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 TE avec un matériau à base de Bi-Te-Sb-Se. L'objectif est de recharger une pile à l'ion Li..

Les dimensions du générateur sont diamètre 85 mm longueur 130 mm. La partie thermoélectrique est composée de 400 éléments de $0,45 \times 0,45 \times 35$ mm, formant un volume de $11 \times 11 \times 35$ mm.

La température de la face chaude est un peu supérieure à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Avec une source RHU de 1 W on peut produire 22 mW sous 3,2 V.

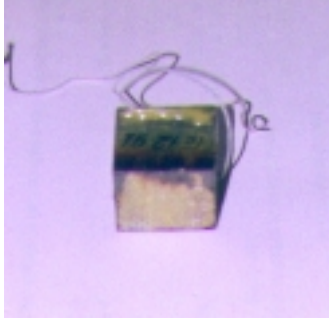


Fig. 7 Module thermoélectrique Biapos 1 watt, dimensions environ $15 \times 15 \times 25$ mm

Ce module thermoélectrique a été photographié chez le fabricant Biapos à Moscou en 2000. Il est composé de 20 par 20 éléments de $0,45 \times 0,45$ 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]

6.2- Stimulateurs cardiaque.

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 thermoélectrique de leur fabrication. Cette activité thermoélectrique en France a été ensuite arrêtée.

En 1969 M. Alais et al de CIT Alcatel avaient publié [11] « Générateur isotopique au plutonium 238 pour stimulateur implantable électrosystolique ». En 1972 la société Siemens a publié un article sur un micro-générateur [12] L'article décrit l'appareil. Le micro-générateur comporte 316 couples de quelques micromètres d'épaisseur sur un support de Kapton. La source de chaleur est une capsule de plutonium 238. Température de la face chaude $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Température de la face froide $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puissance électrique de 143 micro-watt sous 4.5 V. Rendement 0.16 % donc la puissance thermique est 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.

6.3- Applications actuelles portables.

L'Institut Phonon, en 1985, devenu en 1990, l'Institut de Thermoélectricité a développé un micro-générateur monté dans le couvercle arrière d'une montre. Une société horlogère de Moscou a trouvé que le micro-générateur 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 publier est Seiko [13]. Le schéma de la montre est donné à la Fig. 8. et une image SEM (scanning électronique micro-scope) de la partie thermoélectrique est donnée Fig. 9. Reproductions autorisées par Matsuo Kishi.

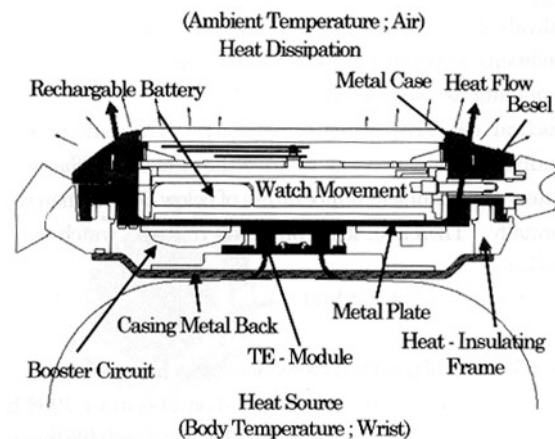


Fig. 8 Schéma de la montre Seiko [13]

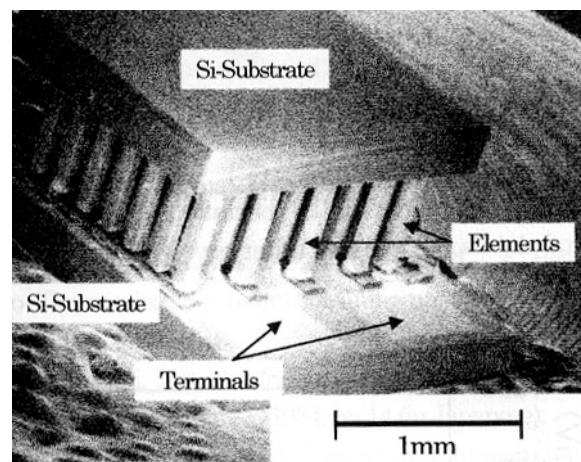


Fig. 9 Détail de la partie thermoélectrique de la montre Seiko [13]

Ce module thermoélectrique est composé d'éléments de $120 \times 120 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ en tellure de bismuth.

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

Ensuite j'ai eu connaissance en 2001 par le Dr. Kin ichi Uemura [14], de l'Institut Technologique thermoélectrique du Japon, de la sortie d'une montre thermoélectrique Citizen



Fig. 10 Montre Citizen modèle CTY66-0341

La photo provient du site web de Citizen, www.citizen.co.jp/release/01/010815ec.htm. Le générateur thermoélectrique 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

Nous constatons qu'en deux ans le prix de vente d'une montre thermoélectrique 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 thermoélectricité pour le portable.

Le Dr. Kin ichi Uemura m'a indiqué qu'une étude en l'an 2000 pour alimenter les téléphones cellulaires n'a pas conduit à une réalisation.

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

Une montre consomme entre 1 et 2 micro-watt. Le gradient de température disponible du poignet est seulement de 1 K. Seiko annonce que son générateur produit au maximum 22 micro-watt sous 300mV. Un amplificateur de tension augmente la tension à 1,5 V Cette solution est plus économique que de produire thermoélectriquement 1,5 V. La méthode de fabrication utilisée par Seiko consiste à utiliser

du matériau fritté et ensuite de créer les éléments par enlèvement de matière. Procédé très onéreux, mais permettant de réaliser des prototypes pour voir l'ensemble des difficultés et de connaître les observations des utilisateurs.

Nous ne savons pas le procédé de fabrication retenu par Citizen. Il est préférable pour un générateur d'électricité thermoélectrique d'avoir des éléments hauts (des centaines de micro-mètres) et de faible section. (100×100 micro-mètres).

7- Développements.

Le développement de la thermoélectricité a stagné de 1960 jusqu'au début des années 1990. En France dès le début des années 1980 les travaux des frères Scherrer S. et H. [15] 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 J. P. L. : Jet Propulsion Laboratory, (le cerveau de la NASA) aux Etats Unis

En 1989 à Nancy a été créée la Société Internationale de thermoélectricité (ITS) de droit américain et la Société Européenne de Thermoélectricité. Les meilleures sources d'information sur le web sont : www.zts.com. et www.its.org

En 1992 Thierry Caillat de Nancy le rejoint. J-P. Fleurial dirige actuellement le Département de thermoélectricité du JPL.

En 1993 Hicks et Dresselhaus [16] 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 thermoélectrique. Avant 1993, seul le JPL étudiait la thermoélectricité et c'était pour l'espace. Aucune université américaine n'étudiait la thermoélectricité. 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 [18] (dépôts électrolytiques), 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'auto-

protège 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 matériel). Les éléments thermoélectriques sont composés de matériaux différents superposés ($\text{Bi}_2\text{Te}_3, \text{Zn}_4\text{Sb}_3, \text{skutterudite}$) 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 de 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 micro-mètre. Depuis quelques années on travaille sur les dépôts électrolytique Boulanger [18] à Metz. Cette technologie doit permettre d'atteindre des dépôts de 100 micromètres.

8- 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 micro-module est décrit[20].

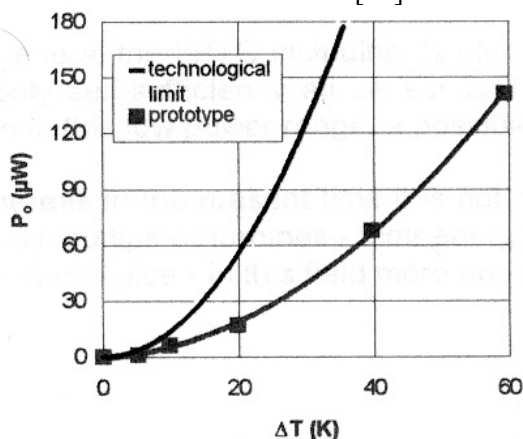


Fig. 11 Puissance électrique d'un micro-module DTS (brochure D.T.S.)

Le matériau thermoélectrique qui est du tellure de bismuth est déposé par sputtering sur du Kapton. Une méthode très différente de

celle utilisée par Seiko. Ci-dessus sont les performances de leur micro-module. Les dimensions sont 9,5*6,7*3,5 mm. La puissance électrique est donnée ci-dessus en fonction de l'écart de température entre les deux faces. La société D.T.S. estime que le coût de ce module pour des séries de 100 000 par an serait de € 5.

La grande nouveauté est le module en cours de développement à l'Institut Fraunhofer de Freiburg. Il travaille avec la Société Infineon.[21]. Il s'agit de la technologie des micro-processeurs au silicium. Ci-dessous la Fig. 12 montre le détail du générateur

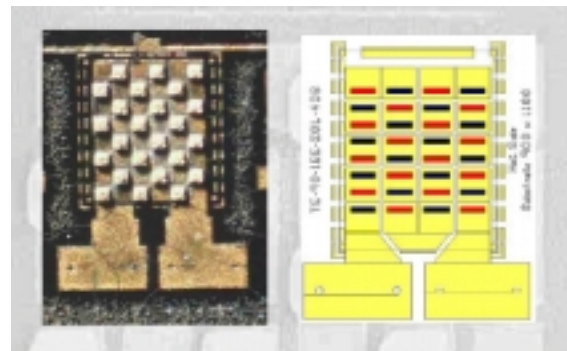


Fig. 12 Détail du générateur Infineon 0,65*0,55 mm

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

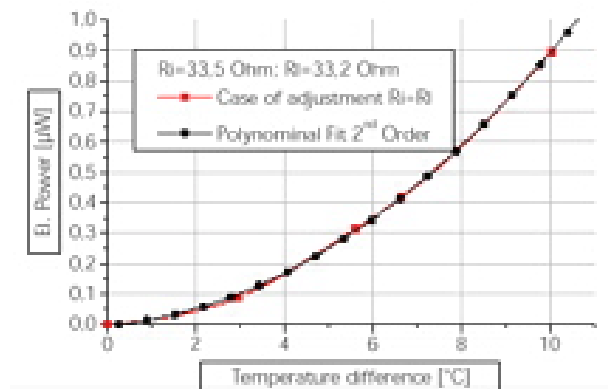


Fig. 13 Performances of Infineon generator.

8- Conclusions

Aujourd'hui la thermoélectricité n'a pas encore évolué suffisamment pour être réellement intéressante comme énergie portable, objet de ce colloque. Néanmoins l'application à la montre est un signe favorable.

Le meilleur matériau thermoélectrique 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.

9- Bibliographie

- [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 "Electrotehrmische kalteerzeugung und reversible elektrische Heizung". Physikalische Zeitschrift, 12 (1911) 920-4
- [4] M. Telkes "The efficiency of thermoélectrique 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.T. 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] M. Alais et al « Générateur isotopique au plutonium 238 pour stimulateur implantable électrosystolique ». Bulletin. d'Inform. Sci. Et Techn. CEA N°142 (1969) S. 31-38
- [12] Renner Th. Et al « Eine thermoelektrische Isotopenbatterie für die Energieversorgung von hertzschrittmachern » Siemens Forsch.-entwinkl.-Ber. Bd. 1, Nr. 4/72. p 355-361 Springer Verlag.
- [13] M. Kishi et al "Micro-thermoelectric wmodules 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
- [14] Uemura K.I. private communication Dec 2001.
- [15] Scherrer H. Scherrer S. "An overview of the thermoelectric properties of the ternary ($\text{BiSb}_x\text{Te}_{1-x}$) and ($\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$) systems". Proceedings 12 th International conference on thermoelectrics Yokohama 1993 Edited by K. Matsuura. IEEE Japan ISBN 4-88686-037-0 p90-96
- [16] Hicks L D. and M. S. Dresselhaus Phys. Rev. B47 12727-12731 (1993a).
- [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 electrodeposition". 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 manganoruthenates". Fraunhofer -Institute of physical measurement techniques. IPM. Freiburg Sept 2001. (www.ipm.fhg.de).
- [20] 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
- [21] Lambrecht A., Boettner H. private communication 2001.