

# Conception et réalisation d'un micro-psychromètre thermoélectrique basé sur une structure polymère SU-8

Nicolas Giordani, Lionel Camberlein, Etienne Gaviot, Frédéric Polet, Nicolas

Pelletier, Bruno Bêche

## ▶ To cite this version:

Nicolas Giordani, Lionel Camberlein, Etienne Gaviot, Frédéric Polet, Nicolas Pelletier, et al.. Conception et réalisation d'un micro-psychromètre thermoélectrique basé sur une structure polymère SU-8. 17ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2005, Troyes, France. hal-01552422

## HAL Id: hal-01552422 https://hal.science/hal-01552422v1

Submitted on 25 Apr 2023  $\,$ 

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Conception et réalisation d'un micro-psychromètre thermoélectrique basé sur une structure polymère SU-8

N.Giordani<sup>†</sup>, L.Camberlein<sup>†</sup>, E.Gaviot<sup>†</sup>, F.Polet<sup>†</sup>, N.Pelletier<sup>†</sup>, B.Bêche<sup>‡</sup>

*t* Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Maine (LAUM), UMR CNRS 6613

*‡* Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces (LPCM), Institut des Matériaux de Nantes (IMN), UMR CNRS 6502

## Résumé :

Un nouveau microsystème est présenté destiné à la mesure de l'humidité relative. Partant du principe classique des mesures psychrométriques, la miniaturisation d'une structure basée sur l'effet thermoélectrique de Seebeck conduit à l'obtention d'un capteur actif rapide présentant un faible caractère invasif vis à vis des psychromètres classiques. Les prototypes sont développés à l'aide des process conventionnels des microtechnologies, avec l'intérêt potentiel d'une fabrication collective. L'association d'un polymère photo-imageable et d'une thermopile planaire, permet l'exploitation du signal représentatif de l'écart thermique psychrométrique sous la forme d'une simple tension Seebeck. A cet effet, la thermopile est recouverte d'un réseau de micro canaux distribué sur les jonctions sensibles de la chaîne thermoélectrique. Après présentation d'un modèle simple d'exploitation du signal, les performances de l'un des prototypes réalisés sont décrites au regard de l'état actuel de la technique.

## Abstract :

In this paper, a new approach to designing micro-psychrometers devoted to measuring relative humidity is presented. Besides being far less invasive than standard units, considering classical psychrometers, the new design enable fast measurements ( $\tau = 5s$ ). These new sensors, fabricated according to standard microtechnology processes for MEMs, are based on a planar thermopile fitted with an appropriate set of microchannels arranged for monitoring the evaporation process as a Seebeck voltage. A prototype is calibrated and compared to a reference probe, and a brief discussion on its enhancement is also presented.

Mots clefs: Microcapteurs thermiques, psychromètres, humidité relative, microfluidique

## 1 Introduction

## 1.1 Principes

La mesure de l'humidité constitue un enjeu essentiel dans de nombreux domaines de l'industrie, notamment en matières de traitement et conservation des aliments, analyse de procédés physico-chimiques, contrôle de qualité, et gestion des cultures sous serres. Les méthodes classiques de la psychrométrie, malgré leurs inconvénients (encombrement, temps de réponse), restent considérées comme des références fiables, puisqu'elles reposent sur des principes thermodynamiques parfaitement établis, conduisant à des capteurs peu onéreux. Les réalisations actuelles dérivent du modèle classique de Assmann, où l'humidité relative se déduit de la différence des températures mesurées par un premier capteur au contact de l'air objet de la mesure, et un second, dont la surface active est recouverte d'un mince film d'eau affecté par l'évaporation. Compte tenu de leurs mécanismes thermodynamiques de base<sup>[1,2,3]</sup>, les psychromètres ne présentent ni hystérésis ni dérive au long terme, et ne demandent pas de re-étalonnage systématique, à la différence des structures intégrées usuelles (le plus souvent, capteurs à variation de capacité<sup>[2]</sup>). En contrepartie, ce sont des systèmes particulièrement lents, et intrinsèquement invasifs, puisque l'air objet de la mesure est constamment enrichi en vapeur d'eau "consommée" pour la mesure en régime établi. D'autre part, l'information psychrométrique résulte le plus souvent de deux mesures absolues (et localisées) de température dont la précision influence notablement le résultat obtenu. Il apparaît immédiatement que la réduction dimensionnelle apportée par les microtechnologies, conduit à diminuer la quantité d'eau évaporée, et par conséquent, le caractère invasif de la mesure. En outre, le temps de réponse peut être ramené à quelques secondes, lors que les réalisations conventionnelles sont affectées par des valeurs de une à trois minutes, compte tenu des capacités thermiques des éléments de mesure.

## 1.2 Configuration thermoélectrique différentielle distribuée (CDD)

L'effet Seebeck peut être avantageusement utilisé pour caractériser le processus d'évaporation, en distribuant convenablement un réseau de microcanaux sur les jonctions froides d'une thermopile planaire déposée sur un substrat thermiquement isolant ; la tension de sortie résulte alors de la somme des f.e.m

locales (en série) de l'ensemble des cellules disposées en une chaîne bimétallique au tracé méandriforme ; les canaux, respectivement secs et humides, permettent de soumettre une jonction sur deux au mécanisme d'évaporation du film d'eau réapprovisionné par capillarité. Nous avons développé plusieurs prototypes, sur la base du polymère photo-imageable SU-8 associé à un substrat de verre, la thermopile (couple Constantan/Or) étant déposée par pulvérisation cathodique avant isolation et montage du réseau de micro-canaux adjoint à un réservoir intermédiaire. Le polymère SU-8 (epoxy-photoresist négatif) permet la constitution de micro-structures 3D compatibles avec les process de la microélectronique, à l'aide d'opérations conventionnelles de masquage. Les propriétés thermiques ( $\lambda < 0.4W/(m.K)$ ) et mécaniques (rapport dimensionnel *hauteur/largeur*>15) en font un matériaux d'intérêt notoire pour la réalisation de nombreux systèmes microfluidiques à usage industriel[<sup>4,5</sup>]. Des couches de 1 µm à 250 µm d'épaisseur peuvent être déposées en une seule étape de "spin-coating". Après description des prototypes étudiés, nous comparons les résultats des mesures réalisées sur l'un des échantillons avec ceux obtenus à l'aide d'un matériel de référence, compte tenu d'une procédure simplifiée d'étalonnage. Enfin, nous discutons des modifications à apporter aux systèmes en cours de développement, pour une meilleure répétabilité des performances (sensibilité, conformation du film d'eau).

### 2 Conception et fabrication

### 2.1 Conception

L'élément sensible est constitué d'une thermopile planaire comprenant typiquement 1000 cellules par cm<sup>2</sup>. Cette CDD, particulièrement adaptée à la miniaturisation, permet la réalisation de nombreux capteurs<sup>[6,7]</sup> dont l'optimisation peut être conduite sous forme numérique et analytique<sup>[8,9]</sup>. La **figure 1** représente une structure générique de thermopile planaire, dont les cellules disposées en damier permettent de quantifier l'effet de gradients de température alternativement disposés en ligne. En pratique, une piste continue de constantan (faible conductivité électrique) est déposée en tracé méandriforme, avant d'être localement plaquée à intervalles réguliers par un ensemble de sections composées d'or (métal à forte conductivité électrique). Les éléments partiellement plaqués au contact des longueurs non recouvertes sont comparables à des thermocouples différentiels classiques disposés en série <sup>[7,8,10]</sup>. La disposition agencée en damier permet la détection de champs thermiques répartis de manière linéaire et périodique conduisant à des capteurs de différence de température particulièrement sensibles et linéaires<sup>[11]</sup>.



FIG. 1 – Configuration du champ thermique exploitable par une thermopile planaire en damier.



FIG. 2 – Thermopile, réseau de canaux et réservoir intermédiaire.

Concernant la présente application, la différence de température entre jonctions ( $\Delta \theta$  en °C) se trouve rapportée directement en proportion avec l'écart en température ( $\Delta T$  en °C) observable entre les thermomètres sec et humide d'un psychromètre idéal. La **figure 2** illustre la disposition des canaux et le réservoir intermédiaire permettant l'apport par capillarité.

#### 2.2 Spécificités et mise en œuvre

Les dispositifs classiques exploitent la **mesure locale** et simultanée de deux températures absolues [t, température sèche (°C), et  $\mathbf{t_h}$  température humide (°C)], à l'aide de deux thermorésistances (Pt 100) ou de thermistances de précision. A l'inverse, le concept de CDD conduit à considérer une grande densité de

mesures différentielles de faible amplitude ( $\Delta\theta <<\Delta T$ ) uniformément **distribuées** sur la surface sensible de la thermopile, avec une tension de sortie représentative des échanges de chaleur résultant de l'évaporation ; à cet égard, la mesure effectuée constitue une caractérisation thermofluxmétrique<sup>[1,6,12]</sup>; en effet, en terme de condition fondamentale de fonctionnement en régime établi, la quantité de chaleur apportée par le refroidissement d'une masse d'air donnée ( $\delta$ m) doit compenser exactement le flux thermique nécessaire au mécanisme d'évaporation pour en assurer la saturation. Ce processus se répartit sur l'ensemble de la surface active de la thermopile (1 cm<sup>2</sup>) compte tenu de sa configuration distribuée : si N cellules de thermocouples contribuent à la composition de la tension de sortie V<sub>s</sub>,

$$\mathbf{V}_{\mathbf{s}} = \mathbf{N} \cdot \Delta \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{u}} \cdot \Delta \boldsymbol{\theta} \tag{1}$$

avec  $\Delta \alpha_u$  le pouvoir thermoélectrique effectif de l'assemblage bimétallique plaqué, et  $\Delta \theta$  la différence de température établie entre deux thermojonctions contiguës. Par ailleurs, la tension de vapeur d'eau caractérisant l'humidité relative de l'air à mesurer peut être exprimée par la relation classique simplifiée :

$$\mathbf{p}_{v} = \mathbf{p}_{\mathbf{s}(t_{h})} - \beta \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \cdot \left[ \mathbf{t} - \mathbf{t}_{h} \right]$$

$$(Pa)$$

$$[2]$$

où  $\mathbf{p}_{s}$  (th) désigne la pression de vapeur à saturation associée à la température de saturation adiabatique (t<sub>h</sub>), **P** la pression atmosphérique (*Pa*), **t** la température de l'air à caractériser, **A** un paramètre thermodynamique fonction de la nature et des conditions convectives d'écoulement du fluide ( $\mathcal{A} \approx 0.65.10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ), et **\beta** une constante d'étalonnage propre au montage psychrométrique considéré [1,3,13]. Par définition, l'humidité relative s'exprime,

$$RH_{(\%)} = 100.(p_v / p_{s(t)})$$
 (%) [3]

Afin d'établir un modèle simple du comportement du système réalisé, la pression de saturation de l'eau, pour une température donnée dans la gamme (0°C<t<100°C), peut être rapportée à la relation phénoménologique simplifiée <sup>[15]</sup>,

$$\mathbf{p}_{s(t)} = \mathbf{p}_0 \cdot \exp\left(\frac{\mathbf{a} + \mathbf{c} \cdot \mathbf{t}}{1 + \mathbf{b} \cdot \mathbf{t}}\right) \tag{Pa}$$

où  $p_0=1Pa$ , et **a**, **b**, **c** présentent respectivement les valeurs a=6,41301547,  $b=4,277042.10^{-3}$  °C<sup>-1</sup>, **c**=0,10044762 °C<sup>-1</sup>. Cette relation, proche de la forme classique de Magnus Teten<sup>[19]</sup>, est utilisable dans la gamme couverte par la plupart des capteurs psychrométrique, et confère une précision de 0,15% dans la gamme [-1°C<t<100°C] (0,10%, pour 5°C<t<98 °C). D'autre part, la température de point de rosée en découle immédiatement, lors que le recours à la relation métrologique de Sonntag<sup>[3,14]</sup> n'admet pas de détermination analytique.

La pression atmosphérique et la température "sèche" étant mesurées à part (Pt100 pour les résultats présentés, ou thermorésistance plane de type "Au" dans les réalisations en cours d'étude), l'écart de refroidissement psychrométrique [ $\Delta T=[t-t_h]=V_s/\psi$ ] est déduit de la tension Seebeck de sortie, en considérant une constante d'étalonnage  $\psi$  représentative du comportement thermique de la thermopile (*sensibilité psychrométrique*; ordre de grandeur 0,4 mV/°C). L'humidité relative est simplement déterminée à partir de l'expression suivante résultant directement des relations 3 et 4 (structure idéale,  $\beta=1$ ) :

$$\operatorname{RH}_{t,\Delta T} = 100 \left[ \exp\left(\frac{a + c.(t - \Delta T)}{1 + b.(t - \Delta T)} - \frac{a + c.t}{1 + b.t}\right) - A \cdot \frac{P}{p_0} \cdot \Delta T \cdot \exp\left(-\frac{a + c.t}{1 + b.t}\right) \right]$$
[5]

#### 2.3 Fabrication

Le prototype étudié exploite une thermopile présentant 80 branches (960 thermoéléments plaqués), recouvertes d'un réseau de microcanaux (largeur 400 µm) réparti en 13 paires sur une surface active de 1cm<sup>2</sup>. La réalisation, par groupe de quatre capteurs, comprend cinq niveaux de masques (masqueur simple

face), et se décompose en six étapes. Un substrat de verre ordinaire de 1mm d'épaisseur  $[\lambda = 1W/(mK)] \Rightarrow le$ champ thermique interne reste quasi-isotherme], est recouvert d'une couche épaisse (250 µm) thermiquement peu conductrice de SU-8 : (Microchem<sup>®</sup> 2100 : masque#1 :  $\lambda = 0.3$ W/(m.K)), avant le dépôt des thermoéléments ; à cet effet, une couche de constantan d'épaisseur 600 nm est d'abord déposée par pulvérisation cathodique (RF magnétron) ; une gravure chimique conduit ensuite à l'obtention d'une piste continue de largeur 100 µm, les branches étant séparées de 50µm, dont les contacts d'extrémités permettent de recueillir le signal (masque#2). La technique classique de "lift-off"<sup>[12]</sup> permet ensuite de déposer les sections de placage par l'or d'épaisseur 400 nm (longueur de 0,5 mm, largeur nominale 50 µm : masque#3) ; l'or est aussi déposé régulièrement sur un tracé de pistes implémenté près de la thermopile et conduisant à un amplificateur opérationnel CMS (chopper faible bruit). La figure 3 illustre partiellement la configuration alors obtenue<sup>[15]</sup> (extrémité de la thermopile et circuit imprimé). Une couche protectrice de 10 µm de SU-8 est alors déposée puis gravée pour accéder au C.I. (masque#4). Les microcanaux sont ensuite assemblés après dépôt et gravure (masque#5) d'une couche épaisse de SU-8 (250µm : Microchem<sup>®</sup> 2100). Un traitement plasma est enfin appliqué pour favoriser l'écoulement par capillarité au sein des canaux, et le substrat est localement percé, donnant accès au réservoir d'eau disposé sur la face inférieure. La structure obtenue supporte des opérations de nettoyage où une exposition en température jusqu'à 200°C. La figure 4, (eau colorée avec de la fluorescéine pour l'illustration) présente la répartition du liquide en régime établit.



FIG. 3 – Empreintes du circuit imprimé et extrémité de la thermopile.



FIG. 4 – Canaux approvisionnés en régime établi (coloration fluorescéine).

#### 3 Résultats et discussion

La validation du concept repose sur l'emploi d'une sonde de référence, et des valeurs connues de la tension de vapeur au dessus de solutions saturées<sup>[3,19]</sup>. La dimension des canaux répond aux besoins de manipulation et de nettoyage aisés du système, en maintenant une surface d'échange air-liquide convenable. La thermopile doit satisfaire à une résistance interne minimale (R<40 k $\Omega$ ) pour limiter le bruit de Johnson<sup>[8,9]</sup>, et les matériaux choisis peuvent présenter une auto-compensation de dérive en température<sup>[17,18]</sup>. Malgré le faible facteur de mérite de l'association thermoélectrique [Constantan/Orplaqué] (Z<sub>Au-Cn</sub>=  $4.78 \times 10^{-5}$  K<sup>-1</sup>)<sup>[8,21]</sup>, le niveau de signal, de l'ordre de 5mV (RH%  $\approx 70\%$ ) permet de limiter le gain d'amplification à G=200 pour déterminer l'écart psychrométrique ( $\Delta T = [t-t_h]$ ). La température sèche t étant mesurée par une Pt100 disposée au contact du substrat, le traitement de la relations 5 est effectué avec un PC standard, la pression atmosphérique étant mesurée de façon indépendante, entrée en grandeur externe. Une sonde psychrométrique de référence (Thunder® Sci. Corp. : # 5A-1MP) fait l'objet d'un enregistrement simultané. Cette dernière et le capteur testé sont disposés à 1cm l'un de l'autre, et soumis à un même balayage convectif (flux parallèle aux canaux). Après obtention de l'équilibre thermodynamique au sein du système (volume : 250mm x 120mm x 100mm, t contrôlée à 22°C), la tension de sortie de la thermopile est mesurée. On observe d'autre part,  $\Delta \alpha_u = 37 \pm 0.5 \ \mu V/^{\circ}C$  (avec un comportement linéaire) conduisant à ;  $\Delta \theta = \xi \cdot \Delta T$ , le paramètre  $\xi$  (°C/°C) résultant de la résistance thermique structurale de la thermopile<sup>[9,11]</sup>. Compte tenu des relations 1 à 5, la sensibilité psychrométrique  $\Psi$  s'exprime :

$$\psi = \mathbf{N} \cdot \Delta \alpha_{\mathbf{u}} \cdot \boldsymbol{\xi} (V/^{\circ}C) \quad \text{avec} \quad \mathbf{V}_{\mathbf{S}} = \psi \cdot \Delta \mathbf{T}$$
 (V) [6]

Les valeurs de  $\psi$  et  $\xi$  sont déterminées en considérant la **relation 5** en atmosphère sèche renouvelée à flux continu [V<sub>s</sub> max, mélange azote/oxygène (RH<sub>%</sub>  $\leq 0.2$  %), t=22°C,  $\Delta T = V_s/\psi$ ]. Avec P=1015 hPa, la tension mesurée [V<sub>s (22°C, 0%)</sub> = 4,77 ± 0,02 mV] entraîne  $\psi$  = 0,315± 0,0015 mV/°C et  $\xi$  = 8,865x10<sup>-3</sup> (confirmation par une seconde procédure à t = 30°C). Cette approche équivaut à la détermination du facteur  $\beta$  d'un psychromètre classique. Enfin, compte tenu de la faible capacité thermique de l'assemblage, la mesure présente un temps de réponse réduit ( $\tau_{90\%}$  = 5±0.5 s).

L'écart psychrométrique  $\Delta T$  résultant directement de Vs, la **figure 5** présente les valeurs obtenues en fonction des diverses solutions chimiques utilisées (P=1015 hPa). Considérant les valeurs de  $\Delta T$  déduites de la sonde de référence et du comportement des solutions saturées, (calcul à partir de la relation de Sonntag<sup>[14]</sup>), le prototype étudié délivre une information en bon accord avec les valeurs attendues. L'application des relations 5 et 6 conduit ainsi à une mesure correcte de l'humidité relative : en effet, la **figure 6** en présente la détermination (tracé en pointillé), les autres tracés (en trait plein) résultant de l'application théorique directe de la relation 5. La pertinence des données expérimentales et théorique valide ainsi le concept présenté. Toutefois, plusieurs problèmes de rupture d'alimentation en eau nous ont conduit à envisager la modification de la conformation du réservoir intermédiaire, en ajoutant un système de cloisonnement favorisant l'apport par capillarité.



FIG. 5 – Ecarts psychrométriques mesurés en milieu contrôlé (RH%).



FIG. 6 – Valeurs de l'humidité relative selon Eq.5.

#### 4 Conclusion

Un réseau de microcanaux constitué du polymère photo-imageable SU-8 disposé sur une thermopile planaire, permet de développer une nouvelle famille de psychromètres. Conformément au principe de réduction dimensionnelle applicable aux capteurs de grandeurs intensives, le prototype réalisé permet des mesures rapides et précises conduisant au degré d'humidité relative. Le prototype étudié et présenté supporte les opérations de nettoyage et des températures jusqu'à 200°C. Compte tenu des améliorations en cours d'étude visant à la répétabilité des performances, des applications industrielles en contrôle de qualité ou agroalimentaires (monitoring des cultures sous serre) peuvent être envisagées à court terme.

#### **References :**

[1] A.Dascalescu, "Le séchage et ses applications industrielles", Ed. DUNOD (Tehnicä Bucarest), Paris, 1969

[2] G.J.W.Visscher, J.G.Kornet, "Long-term tests of capacitive humidity sensors", *Meas. Sci. Technol.*, 5, pp 1294-1302, 1994

[3] B.Cretinon, "Mesure des paramètres de l'air humide, norme NFX 15-110", Techniques de l'ingénieur, Mesure et contrôle, R 3045, (2001), pp.1-17

[4] J.Carlier et al., "Integrated microfluidics based on multilayered SU-8 for mass spectrometry analysis", *J. Michromech. microeng*. 14 (2004) pp.619-624

[5] A.P.Gadre et al., "Fabrication of a fluid encapsulated dermal patch using multilayered SU-8", *Sensors and Actuators* A 114 (2004) pp.478-485.

[6] J.Hladik, "Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux, Chap.XI, E.Gaviot, D.Leclercq, P.Thery, 'Fluxmètres thermiques à circuits imprimés bimétalliques' ", *Ed. Masson*, Paris, 1990

[7] Ph.Herin, P.Thery, D.Leclercq "Measurement on the thermoelectric properties of thin bimetallic films", *Meas. Sci. Technol.*, 3, pp 495-500, 1992

[8] E.Gaviot, F.Polet, F.Raucoules, F.Brachelet, "Planar Differential Radiometers. A quantitative approach to designing enhanced units", *Measurement Science and Technology*, I.O.P, Vol. 10, Issue II, pp 84-92 Feb. 1999

[9] E.Gaviot, F.Polet, F.Raucoules, "Radiométrie par Absorption Différentielle Distribuée (ADD) ", *Note bilingue CR Acad. Sci.* t.327, Série II b, p.613-620, 1999

[10] S.Güths, D.Leclercq and E.Gaviot, "A new sensor to measure fluids velocities: The Peltier anemometer", *Meas. Sci. Technol.*, 1997, 4 158-5

[11] E.Gaviot, P.Godts, S.Güths, D.Leclercq, "Thin foil planar radiometers: Application for designing contactless  $\Delta T$  sensors ", *Meas. Sci. Technol.* 6, 1996 pp. 440-446

[12] L.Camberlein, "Capteurs de température à réseau planaire distribué de thermopiles en couches minces " *Thèse de Doctorat*, Université de Lille, Juin 1997

[13] F. Reinmuth, "Raumlufttchnic", Ed. Vogel Buchverlag, Würsburg, 1996

**[14] D.Sonntag,** "Vapor pressure formulations based on the ITS-90 and the psychrometer formulate - Important new values of the physical constants of 1986", *Z Meteorologie* 70 (1990), pp.5-340-344

[15] N.Giordani, "Conception et réalisation de microsystèmes thermoélectriques", D.E.A, Université du maine, Juin 2004

[16] A.S.Wexler, J.H. Seinfeld, "Atmospheric Environment", 25A, 2731, 1991

[17] C.Machut, "Contribution à l'étude des thermocouples plaqués. Application à l'autocompensation en température de nouveaux capteurs", *Thèse de Doctorat*, Université de Lille, Juillet 1997

[18] C.Machut, E.Gaviot, P.Godts, D.Leclercq, "Peltier sensors for measuring the thermal conductivity of fluids", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, Vol.47, N°2, pp 398-402, April. 1998.

[19] A guide to the measurement of humidity, IBN 0-904457-24-9, *the Institute of Measurement and Control*, 87 Gower Street, London, 1996

[20] D.D. Pollock, "Thermocouples, Theory and Properties", CRC Press, Boca Raton, FL, 1991

[21] D.M. Rowe, "CRC Handbook of Thermoelectrics", CRC Press, London, 1995