Conversion thermoélectrique par transitions de phase avec des matériaux ferroélectriques

R. Briot, P. Gonnard, Y. Fétiqueau

► To cite this version:

R. Briot, P. Gonnard, Y. Fétiqueau. Conversion thermoélectrique par transitions de phase avec des matériaux ferroélectriques. *Revue de Physique Appliquée*, 1978, 13 (7), pp.366-371. 10.1051/rphysap:01978001307036600 . jpa-00244461

HAL Id: jpa-00244461

<https://hal.science/jpa-00244461>

Submitted on 1 Jan 1978

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.

Classification
Physics Abstracts
77.70 — 77.80

CONVERSION THERMOÉLECTRIQUE PAR TRANSITIONS DE PHASE AVEC DES MATÉRIAUX FERROÉLECTRIQUES

R. BRIOT, P. GONNARD et Y. FETIVEAU

I.N.S.A. de Lyon, Département de Génie Electrique 504,
20, avenue Albert-Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

(Reçu le 15 décembre 1977, révisé le 20 mars 1978, accepté le 10 avril 1978)

Résumé. — La forte variation de la polarisation rémanente d'une céramique ferroélectrique lors d'un changement de phase consécutif à un échauffement ou à un refroidissement de l'échantillon, est à l'origine des convertisseurs thermoélectriques décrits dans cet article. Le principe de fonctionnement, les résultats expérimentaux obtenus et les rendements — expérimentaux et théoriques — sont étudiés à une transition ferroélectrique-antiferroélectrique, lors d'essais en descente de température ; la comparaison est faite avec les résultats obtenus au cours d'une transition ferroélectrique-antiferroélectrique ou ferroélectrique-paraélectrique en montée de température.

Abstract. — Thermoelectric converters using ferroelectric ceramics are described in this paper. The large loss of the remanent polarization during a phase transition with rising or decreasing temperature is used in these converters. The principle of operation is reported ; experimental results, experimental and theoretical efficiencies are given for a ferroelectric-antiferroelectric phase transition during a drop in temperature. A comparative study with the results obtained during a ferroelectric-antiferroelectric or ferroelectric-paraelectric phase transition with rising temperature is achieved.

1. Introduction. — Un cristal ferroélectrique idéal monodomaine possède en l'absence de champ appliqué une polarisation spontanée. Un échantillon ferroélectrique fritté est constitué de domaines dont la polarisation spontanée est orientée au hasard. Le traitement de polarisation d'une céramique ferroélectrique consiste, après métallisation de deux armatures, à orienter par un champ électrique tous les domaines de polarisation spontanée dans une direction proche du champ appliqué et compatible avec la structure.

Après annulation du champ, il subsiste une polarisation rémanente c'est-à-dire des charges électriques liées à la céramique compensées par des charges libres sur les armatures : le champ électrique est donc nul aux bornes de l'échantillon.

On peut récupérer de l'énergie électrique en soumettant cet échantillon à une faible variation de température (ou de contrainte) tout en restant dans une phase ferroélectrique (F). La variation de la polarisation rémanente est alors réversible et les charges libres produisent un courant dans un circuit fermé sur la céramique : effet pyroélectrique (ou piézoélectrique).

Dans le cas d'une variation de température (ou de contrainte) de grande amplitude, on peut supprimer irréversiblement la polarisation rémanente soit par réorientation au hasard des domaines de polarisation, soit par induction d'une phase non polaire paraélectrique (Pa) ou antiferroélectrique (AF).

Plusieurs types de convertisseurs thermoélectriques irréversibles ont été étudiés sur le plan théorique : conversion par variation de la polarisation spontanée [1] ou par transition forcée F-Pa [2].

Notons encore un autre processus de conversion d'énergie thermoélectrique dont le principe repose sur l'augmentation de l'énergie d'un condensateur lorsque sa capacité diminue, à charge électrique constante [3]. En effet la constante diélectrique de ces matériaux varie en fonction de la température et passe par un maximum aigu au point de Curie.

Ces différents convertisseurs n'ont pas fait en général l'objet d'études expérimentales très approfondies.

Les capteurs pyroélectriques réversibles sont utilisés pour la détection du rayonnement infrarouge (caméras infrarouge de télévision) [4, 5].

Le principe de fonctionnement du convertisseur

thermoélectrique que nous avons étudié repose sur la variation de la polarisation rémanente d'un échantillon ferroélectrique lors d'un changement de phase $F \rightarrow AF$ en descente de température.

Après avoir exposé le principe du convertisseur thermoélectrique, nous analyserons les résultats expérimentaux obtenus avec des échantillons de zirconotitanate de plomb dopés (PZT) et nous donnerons un calcul du rendement de conversion. Nous ferons ensuite la comparaison avec les résultats obtenus avec d'autres matériaux PZT en montée de température (transition $F \rightarrow AF \rightarrow Pa$ ou $F \rightarrow Pa$).

2. Conversion d'énergie thermoélectrique irréversible par changement de phase $F \rightarrow AF$ en descente de température.

2.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT. — Les échantillons utilisés sont des céramiques ferroélectriques PZT *dures* (de composition proche de $PbZrO_3$) dopées présentant en descente de température la succession de phases $Pa \rightarrow F \rightarrow AF$. Lors du changement de phase $F \rightarrow AF$, la discontinuité de la polarisation rémanente P_r est plus prononcée que lors du changement de phase $F \rightarrow Pa$ (Fig. 1).

FIG. 1. — Charges électriques libérées en court-circuit en fonction de la température $PbZr_{0.965}Ti_{0.035}O_3 + 0.01 CaO$.

[Short-circuit charge versus temperature
 $PbZr_{0.965}Ti_{0.035}O_3 + 0.01 CaO$.]

Le diagramme énergétique du cycle de conversion non linéaire idéal est représenté par la figure 2, D étant l'induction, E le champ électrique et ϵ_{AF} la constante diélectrique en phase AF. Le champ E_F nécessaire pour induire une phase ferroélectrique, varie avec la température et décroît quand celle-ci augmente (courbe (a) Fig. 7).

Le principe de fonctionnement du convertisseur est le suivant :

Inverseur en position 1. — En O, chauffage de l'échantillon en court-circuit jusqu'à la température T_2 de polarisation en phase ferroélectrique puis, à température constante, polarisation de l'échantillon sous un champ électrique E_1 supérieur au champ E_F (cycle Oabcd). En d, on retrouve la polarisation rémanente P_r après annulation du champ.

R_C : RESISTANCE DE CHARGE . C_X : CERAMIQUE FERROELECTRIQUE

FIG. 2. — Diagramme énergétique du cycle de conversion théorique.

[Energetic diagram of the theoretical converter.]

Circuit ouvert. — d-e : refroidissement rapide de l'échantillon jusqu'à la température T_1 en circuit ouvert. Les charges électriques ne peuvent pas s'écouler à l'extérieur, on atteint le champ E_2 égal à P_r/ϵ_{AF} aux bornes du condensateur ferroélectrique.

Inverseur en position 2. — e-0 : on branche la résistance de charge R_C et la totalité des charges de polarisation est récupérée dans le circuit extérieur.

La courbe I correspond à la courbe de première polarisation du cycle d'hystérésis. La courbe II correspond au cycle de conversion théorique idéal. La valeur de ϵ_{AF} étant faible dans les PZT utilisés, le champ $E_2 = P_r/\epsilon_{AF}$ est environ cent fois plus élevé que le champ E_F .

Expérimentalement, la résistance de charge R_C est branchée dès le début du refroidissement de l'échantillon (en d) ; la courbe expérimentale est alors schématisée par le tracé III.

Au cours de la dépolarisation, l'augmentation du champ électrique aux bornes de R_C étend la transition $F \rightarrow AF$ sur un plus grand intervalle de température et la repousse vers les basses températures, ce qui se traduit par un accroissement du domaine ferroélectrique (courbe (b) Fig. 7) [7].

Le bilan énergétique du cycle de conversion théorique est résumé par le tableau I. ρ_0 est la masse volumique du matériau en g/cm^3 , C_p sa chaleur spécifique à champ constant en $J/g \cdot ^\circ C$, $\Delta Q_{AF \rightarrow F}$ sa chaleur de transition lors du changement de phase $AF \rightarrow F$ en J/g .

L'énergie électrique fournie à l'échantillon pour le polariser correspond à l'aire Oabd alors que l'énergie électrique récupérée correspond à l'aire Ode. Il y a donc un gain en énergie électrique.

TABLEAU I

	Energie électrique	Energie thermique
En 0, chauffage en court-circuit	0	$\rho_0 C_p(T_2 - T_1) + \rho_0 \Delta Q_{AF \rightarrow F} $
Polarisation à température constante T_2	$-P_r E_F$	0
Refroidissement en circuit ouvert	0	non récupérée
R_c branchée sur la céramique	$P_r^2/2 \varepsilon_{AF}$	0
Bilan énergétique	$\frac{P_r^2}{2 \varepsilon_{AF}} - P_r E_F$	$\rho_0 C_p(T_2 - T_1) + \rho_0 \Delta Q_{AF \rightarrow F} $

Nous définirons le rendement η de la conversion de la manière suivante :

$$\eta = \frac{W_{ER} - W_{EF}}{W_T}$$

avec

W_{ER} : énergie électrique récupérable (rendement théorique) ou récupérée (rendement expérimental),

W_{EF} : énergie électrique fournie pour polariser l'échantillon,

W_T : énergie thermique nécessaire pour chauffer l'échantillon.

On obtient donc un rendement théorique :

$$\eta_{th} = \frac{P_r^2/2 \varepsilon_{AF} - P_r E_F}{\rho_0 C_p(T_2 - T_1) + \rho_0 |\Delta Q_{AF \rightarrow F}|}$$

2.2 MATÉRIAUX. — Le choix des matériaux est lié à la nature de la transition $F \rightarrow AF$ c'est-à-dire à l'existence d'une hystérésis en température entre la montée et la descente de température, et à la grande mobilité de cette transition sous champ électrique [8].

Nous avons étudié tout particulièrement un échantillon de composition $PbZr_{0,965}Ti_{0,035}O_3 + 1\%$ en mole de CaO que nous noterons PZT 96,5/3,5 1 % CaO dont les températures de transition $F \rightleftharpoons AF$ en montée et en descente de température sont à champ nul respectivement de 180 °C et 113 °C.

Les céramiques sont fabriquées au laboratoire suivant la méthode classique des mélanges d'oxydes. Les échantillons sont métallisés puis collés sur un support métallique qui sert de radiateur thermique. L'ensemble est enrobé à l'aide d'un isolant électrique adéquat afin d'éviter les claquages électriques extérieurs à la céramique. Le chauffage de l'échantillon se fait par l'intermédiaire d'un four [6].

2.3 CYCLE EXPÉRIMENTAL. — Le cycle de conversion expérimental est le suivant :

— chauffage de la céramique en phase ferroélectrique (vers 180 °C),

— polarisation de l'échantillon (environ 3 000 V/mm),

— dépolarisation de l'échantillon sur une résistance de charge R_c au cours d'un refroidissement lent (libre) ou rapide (avec ventilation). La valeur

de R_c est comprise entre 1 000 M Ω et 120 000 M Ω pour des échantillons de 0,68 cm² de surface environ.

La courbe $V = f(t)$ de la tension aux bornes de R_c enregistrée en fonction du temps donne la variation du champ électrique aux bornes de la céramique. Si e représente l'épaisseur de l'échantillon et S sa surface, nous avons $E = V/e = f(t)$ en V/mm.

Posons $R_c = \rho \frac{e}{S}$ avec ρ résistivité équivalente de la résistance de charge.

Dans ce cas $\frac{\Delta Q}{S} = \int \frac{E}{\rho} dt$ représente la densité de charges électriques récupérées en $\mu C/cm^2$ et

$$\frac{W}{e \cdot S} = \int \frac{E^2}{\rho} dt,$$

l'énergie électrique récupérée par unité de volume en J/cm³.

2.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Pour chaque épaisseur de l'échantillon, nous avons enregistré les courbes $E = f(t)$ pour différentes résistances de charge et pour deux vitesses de refroidissement (Fig. 3).

FIG. 3. — Champ électrique en fonction du temps. Refroidissement rapide. PZT 96,5/3,5 1 % CaO . $e = 0,68$ mm ; $S = 0,68$ cm².

[Electric field versus time-Speedy cooling. PZT 96.5/3.5 1 % CaO . $e = 0.68$ mm ; $S = 0.68$ cm².]

La tension augmente aux bornes de R_c tant que la céramique fonctionne en générateur de charges ; le

champ atteint une valeur maximale E_M et on assiste ensuite à la décharge du condensateur ferroélectrique.

Au cours de tous les essais effectués, la densité de charges récupérées est sensiblement constante et égale à $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Les figures 4 et 5 représentent les variations du champ électrique E_M et de l'énergie électrique récupérée en fonction de ρ .

FIG. 4. — Champ maximum E_M en fonction de la résistivité équivalente ρ . PZT 96,5/3,5 1 % CaO ; $S = 0,68 \text{ cm}^2$.

[Maximum electric field E_M versus equivalent specific resistivity ρ . PZT 96.5/3.5 1 % CaO ; $S = 0.68 \text{ cm}^2$.]

FIG. 5. — Energie récupérée W en fonction de la résistivité équivalente ρ . PZT 96,5/3,5 1 % CaO ; $S = 0,68 \text{ cm}^2$.

[Experimental collected energy versus equivalent specific resistivity ρ . PZT 96.5/3.5 1 % CaO ; $S = 0.68 \text{ cm}^2$.]

L'énergie maximale a été libérée en refroidissement rapide par un échantillon d'épaisseur 0,54 mm. En refroidissement lent, les résultats sont comparables quelle que soit l'épaisseur (tableau II).

TABLEAU II

Refroidissement	$R_c \text{ (M}\Omega\text{)}$	$W \text{ (J/cm}^3\text{)}$	$E_M \text{ (V/mm)}$
lent	8 200	0,76	2 780
rapide	10 600	1,44	6 030

Ces résultats correspondent à l'énergie maximale récupérée au cours des essais et non à l'énergie maximale récupérable expérimentalement. En effet, pour un échantillon de bonne qualité présentant une très grande résistance interne, nous ne trouvons pas dans les limites possibles de l'expérience (claquage extérieur à la céramique malgré l'enrobage effectué) d'adaptation d'énergie en fonction de la résistance de charge [9].

L'étude faite en fonction de la vitesse de refroidissement ne permet pas de tirer des conclusions générales sur les résultats obtenus. Au cours d'un refroidissement lent, le claquage extérieur à la céramique se produit pour un champ électrique beaucoup plus faible (environ 2 800 V/mm) qu'au cours d'un refroidissement rapide (environ 6 000 V/mm), mais dans ce cas le champ n'apparaît entre les électrodes que pendant un court instant.

Pour un champ E_M donné, l'énergie récupérée est sensiblement constante quel que soit le mode de refroidissement utilisé.

En refroidissement lent les résistances de charge utilisées sont grandes ; il semble donc préférable d'utiliser un refroidissement rapide.

Les résultats obtenus avec un échantillon PZT 96,5/3,5 0,2 % Nd_2O_3 sont comparables aux précédents. Pour une céramique de 0,5 mm d'épaisseur et de $0,69 \text{ cm}^2$ nous avons obtenu sur une résistance de charge de 8 200 M Ω en refroidissement rapide, une énergie de $1,14 \text{ J/cm}^3$ pour un champ électrique maximum de 5 200 V/mm.

2.5 RENDEMENT DE CONVERSION. — Nous avons défini le rendement de conversion de la manière suivante :

$$\eta = (W_{ER} - W_{EF})/W_T.$$

La chaleur de transition $\Delta Q_{AF \rightarrow F}$ lors du changement de phase AF $\rightarrow$ F (environ 0,04 J/g [8]) est négligeable. Nous prendrons pour C_p une valeur moyenne donnée par la littérature soit $C_p = 0,36 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$.

Les énergies W_{EF} et W_{ER} théoriques sont définies à partir du diagramme de la figure 2. L'expression de l'énergie théorique récupérable W_{ER} n'est valable que si l'on considère une décharge sur une grande résistance et une valeur de ϵ_{AF} constante et indépendante de la température et du champ électrique.

Application numérique. — Échantillon PZT 96,5/3,5 1 % CaO.

$$P_r = 28 \mu\text{C}/\text{cm}^2 ;$$

$$\epsilon_{AF} = 1,67 \times 10^{-9} \text{ F/m (température ambiante)} ;$$

$$\rho_0 = 7,7 \text{ g/cm}^3 ;$$

$$T_1 = 25 ^\circ\text{C} ; T_2 = 174 ^\circ\text{C} ;$$

$$E_F = 850 \text{ V/mm}$$

déterminé à partir des cycles d'hystérésis .

On obtient

$$W_{EF} = 0,238 \text{ J/cm}^3$$

$$W_{ER} = 23,5 \text{ J/cm}^3,$$

$$W_T = 413 \text{ J/cm}^3$$

soit un rendement théorique $\eta_{th} = 5,6 \%$.

Remarquons que le champ P_r/ϵ_{AF} est nettement supérieur au champ de claquage du matériau ; cette valeur du rendement semble donc utopique.

Par intégration graphique sur un diagramme énergétique expérimental (Fig. 6), nous obtenons $W_{EF} = 0,35 \text{ J/cm}^3$ et $W_{ER} = 1,44 \text{ J/cm}^3$. L'énergie thermique W_T est égale à la précédente. Le rendement expérimental η_{exp} est dans ces conditions de 0,26 %.

FIG. 6. — Diagramme énergétique du cycle de conversion expérimental. PZT 96,5/3,5 1 % CaO. $e = 0,54 \text{ mm}$; $S = 0,68 \text{ cm}^2$. Refroidissement rapide — $R_c = 10\,600 \text{ M}\Omega$.

[Energetic diagram of the experimental converter. PZT 96,5/3,5 1 % CaO. $e = 0,54 \text{ mm}$; $S = 0,68 \text{ cm}^2$. Speedy cooling — $R_c = 10\,600 \text{ M}\Omega$.]

FIG. 7. — Diagramme champ électrique-température de transition. PZT 96,5/3,5 1 % CaO.

[Electric field as function of transition temperature. PZT 96,5/3,5 1 % CaO.]

Sur la figure 7, nous avons porté dans le plan $E(T)$, la courbe $E_F(T)$ (courbe a) obtenue à partir des cycles d'hystérésis et la courbe $E_{crit}(T)$ (courbe b) qui correspond au déplacement de la transition $F \rightarrow AF$ sous champ électrique en descente de température. Cette courbe représente le champ maximum que l'on pourra atteindre au cours du cycle de conversion.

Le champ E_{crit} est obtenu en effectuant le cycle de conversion lorsque la céramique est branchée sur une résistance de charge de très grande valeur (120 000 $\text{M}\Omega$). On peut assimiler un tel fonctionnement à un circuit ouvert dans les limites de l'expérience (champ électrique atteint de l'ordre de 6 000 V/mm), l'écoulement des charges électriques étant très faible, environ $1 \mu\text{C/cm}^2$ en refroidissement rapide.

Soit $E_{crit}(T_1)$ le champ maximum que l'on peut atteindre à la température T_1 au cours du cycle de conversion (point B) et soit A, le point d'abscisse T_2 et d'ordonnée $E_F(T_2)$. L'énergie électrique maximale récupérée est sensiblement $P_r E_{crit}$; le rendement théorique correspond alors au produit de la pente du segment AB par $P_r/\rho_0 C_p$.

Ce rendement sera d'autant plus grand que la pente de AB sera grande donc que $E_{crit}(T_1)$ sera grand ; le segment AB tend alors à devenir confondu avec la courbe $E_F(T)$.

Le rendement limite correspond donc au produit de la pente de la courbe $E_F(T)$ par $P_r/\rho_0 C_p$ soit avec ce matériau environ à 1 %.

3. Conversion thermoélectrique en montée de température. — Nous avons effectué quelques essais de conversion d'énergie en montée de température sur différents échantillons fabriqués au laboratoire.

(a) $\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,02} | (\text{Zr}_{0,73}\text{Sn}_{0,27})_{0,93}\text{Ti}_{0,07} |_{0,98}\text{O}_3$ (composition d'après Berlincourt [10])

(b) $\text{PbHf}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3 + 1 \text{ \% Nb}_2\text{O}_5$

(polarisation des céramiques à température ambiante sous 4 000 V/mm).

(c) $\text{PbZr}_{0,965}\text{Ti}_{0,035}\text{O}_3 + 1 \text{ \% Nb}_2\text{O}_5$

L'énergie électrique récupérée et le champ maximal atteint en montée de température sont reportés dans le tableau III.

Ce mode de conversion ne permet pas de récupérer une énergie électrique supérieure à l'énergie de polarisation sauf dans le cas de l'échantillon (a) qui possède une température de transition $F \rightarrow Pa$ relativement basse.

TABLEAU III

Mode de conversion	Echantillon	Energie maximale récupérée en J/cm ³	Champ élect. à l'adaptation V/mm	Température de polarisation	Energie de polarisation en J/cm ³
1) Conversion thermoélectrique en descente de température					
F → AF	PZT 96,5/3,5 1 % CaO	1,5	* 6 000	174 °C	0,24
F → AF	PZT 96,5/3,5 0,2 % Nd ₂ O ₃	1,14	* 5 200	170 °C	0,25
* Ce champ correspond au champ maximum atteint sans claquage					
2) Conversion thermoélectrique en montée de température					
F → (AF) → Pa	Pb _{0,99} Nb _{0,02} [(Zr _{0,73} Sn _{0,27}) _{0,93} Ti _{0,07}] _{0,98} O ₃	0,34	3 300	ambiante	0,16
F → AF	PHT 96/4 1 ~ Nb ₂ O ₅	0,14	1 300	ambiante	0,78
F → (AF) → Pa	PHT 96/4 1 % Nb ₂ O ₅	0,26	3 340	ambiante	0,78
F _A → F _B → Pa	PZT 96,5/3,5 1 % Nb ₂ O ₅	0,18	1 750	ambiante	0,40

4. Conclusion. — En raison des pertes diélectriques importantes à haute température, la conversion d'énergie thermoélectrique en montée de température ne semble intéressante que pour des matériaux ayant un point de Curie peu élevé et possédant une polarisation rémanente la plus grande possible. Il convient de mentionner que le faible déplacement de la transition F → Pa avec le champ [7, 10] permet de réduire l'écart entre les températures T_1 et T_2 . Au contraire, lors de l'existence d'une phase AF haute température précédée d'une phase F, l'hystérésis importante de la transition avec le champ oblige à accroître l'écart entre T_1 et T_2 ce qui diminue le rendement.

Pour toutes ces raisons et compte tenu des résultats

obtenus, il semble préférable d'effectuer la conversion en descente de température. Il n'en demeure pas moins que le rendement expérimental est inférieur à 1 % en raison de l'énergie thermique nécessaire à l'élévation de température jusqu'à T_2 .

Des applications ne semblent donc envisageables que si le coût de ce chauffage est faible ou nul (énergie solaire par exemple). Un accroissement du rendement ne pourrait être dû qu'à une diminution de la densité, de la chaleur spécifique des matériaux, de l'hystérésis en température, ou bien encore à une augmentation de la polarisation rémanente ou du rapport dE/dT de la transition.

Bibliographie

[1] FATUZZO, E., KIESS, H., NITSCHKE, R., *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 510.

[2] CHILDRESS, J. D., *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1793.

[3] CLINGMAN, W. H., MOORE, R. G., *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 675.

[4] PUTLEY, E. H., *Opt. Laser Technol.* **3** (1971) 150.

[5] FELIX, P., Réunion Française de Ferroélectricité, Nantes (septembre 1974).

[6] BRIOT, R., Thèse Lyon 1977.

[7] BENGUIGUI, L., *Rev. Gén. Electr.* **77** (1968) 938.

[8] TROCCAZ, M., Thèse Lyon 1975.

[9] BRIOT, R., GONNARD, P., TROCCAZ, M., GRANGE, G., FETIVEAU, Y., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris* **278** (1974) 973.

[10] BERLINCOURT, D., *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* **15**, n° 2 (1968) 89.