ETUDE EN HYPERFREQUENCE (35×10^9 Hz) DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE DE BINAIRES $\text{SiO}_2\text{-xNa}_2\text{O}$

A. Dravet*, M. Alyari**, D. Bourret**, R. Sempere*, A. Bandhyopadhyay*, J. Regnier** et J. Zarzycki*

*Laboratoire des Verres du C.N.R.S. et de Science des Matériaux

**Laboratoire de Chimie Structurale, Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34060, Montpellier Cedex, France

Résumé. - La technique interférométrique en bande Q (35.10^9 Hertz) a été utilisée pour étudier la permittivité complexe de binaires $\text{SiO}_2\text{-xNa}_2\text{O}$ en tenant compte de leur hydratation. Pour déterminer le déplacement des franges d'interférence et l'atténuation dus à l'échantillon, on a relevé l'interférogramme point par point autour d'un minimum. Un microvoltmètre piloté par un micro-ordinateur a permis un échantillonnage rapide. Les échantillons ont été préparés suivant deux méthodes :

- coulée directe après fusion des éléments puis recuit.
- bullage des fontes verrières par le mélange gazeux $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ puis coulée et recuit. Trois compositions : $74\text{SiO}_2\text{-}26\text{Na}_2\text{O}$; $66\text{SiO}_2\text{-}33\text{Na}_2\text{O}$ et $55\text{SiO}_2\text{-}45\text{Na}_2\text{O}$ ont été étudiées en fonction de la température entre 20 et 500°C . Suivant la concentration ou le type de préparation on constate des variations différentes de ϵ' et ϵ'' . Les différentes quantités d'eau ont été mises en évidence par déconvolution des bandes à 2800 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} des spectres I.R. des échantillons.

Abstract. - The interferometric technique was used at 35.10^9 Hertz (Q band) to investigate the complex permittivity of $\text{SiO}_2\text{-xNa}_2\text{O}$ glasses, with regard to their hydration. Each minimum of the interference fringes has been described by thirty one points. A microvoltmeter driven by a computer allowed a rapid measurement. The glasses have been prepared by two methods :

- direct melting from silica powder and sodium carbonate.
- bubbling of water vapor and nitrogen in the melt of these compounds. Three compositions : $74\text{SiO}_2\text{-}26\text{Na}_2\text{O}$; $66\text{SiO}_2\text{-}33\text{Na}_2\text{O}$ and $55\text{SiO}_2\text{-}45\text{Na}_2\text{O}$ have been explored with temperature from 20 to 500°C . Variations of ϵ' and ϵ'' are influenced by the Na_2O concentration and the type of preparation of the glasses. Different quantities of water have been determined by deconvolution of the 2800 cm^{-1} and 3600 cm^{-1} infra red bands.

1. Introduction. - Les propriétés diélectriques des verres dans le domaine des micro-ondes et en particulier en bande Q (35.10^9 Hertz) ont été jusqu'à présent peu étudiées. Seuls PRASAD, ISARD et TOPPING (1)(2) ont effectué des mesures à ces fréquences et jusqu'à 300°C sur des silicates. La première partie de cette étude a pour objet :

- de comparer les mesures obtenues sur des verres du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ à celles de PRASAD, ISARD et TOPPING. Les méthodes de mesure utilisées par ces auteurs sont respectivement la méthode des ondes stationnaires sur une baguette de verre et la méthode de la ligne en court-circuit. La technique de mesure que nous utilisons est une technique interférométrique théoriquement plus précise.

- d'étudier les effets de la composition et de la quantité d'eau de ces verres sur l'absorption hyperfréquence et ceci jusqu'à 500°C, c'est à dire au-dessus de la température de transition vitreuse des échantillons.

L'incorporation d'eau dans les verres est effectuée à l'aide d'un gaz chargé d'humidité par bullage directement dans la fonte. Les différentes quantités d'eau ont été mises en évidence par déconvolution des bandes infra-rouge à 2800 cm⁻¹ et 3600 cm⁻¹ des échantillons. Un bon accord a été trouvé avec la littérature. Les verres préparés par bullage montrent de plus fortes proportions d'eau.

2. Méthode de mesure en bande Q.- La figure 1 montre l'interféromètre à faisceaux

séparés utilisé, qui n'est autre que la transposition dans le domaine hyperfréquence de l'interféromètre de LORD RAYLEIGH (3). L'onde produite par un klystron se propage dans un guide d'onde rectangulaire puis se sépare dans chacun des deux bras de l'interféromètre. L'un des bras contenant l'échantillon est chauffé grâce à un four, l'autre est la branche de référence. Les deux ondes interfèrent au niveau d'une ligne de mesure où une sonde munie d'un cristal détecteur se déplace et permet de relever l'interférogramme obtenu. Un voltmètre digital couplé à un ordinateur échantillonne directement la tension aux bornes du cristal en fonction de la position de la sonde. En détection quadratique, cette tension est proportionnelle au carré du champ électrique. Les paramètres expérimentaux atteints sont donc le déplacement du minimum et l'atténuation de l'onde mesurés par rapport à la ligne à vide. Les valeurs de ϵ' et ϵ'' sont calculées à partir de ces paramètres en résolvant l'équation transcendante :

$$T = \frac{(1-r^2)e^{-\gamma_g \cdot d}}{1-r^2 e^{-\gamma_g \cdot d}}$$

Fig. 1 : Schéma de principe de l'interféromètre.

Fig. 2 : Exemple de lissage d'un interférogramme.

avec : T coefficient de transmission de la lame de diélectrique qui dépend de la permittivité complexe ϵ^* .

r coefficient de réflexion air-diélectrique.

γ_g coefficient de propagation au sein du diélectrique.

d longueur du diélectrique.

La résolution de cette équation s'effectue par itérations successives grâce à un programme de calcul permettant d'obtenir ϵ' et ϵ'' avec une précision qui n'est limitée que par l'erreur expérimentale de la mesure, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on utilise des abaques. La figure 2 montre un exemple de lissage d'un interférogramme.

3. Préparation des échantillons.- Les verres sont préparés à partir de poudres de quartz et de carbonate de sodium pesées en proportions requises ; 1% de sulfate de sodium est ajouté dans chaque cas comme agent affinant. Après fusion et affinage dans un creuset en platine, le verre est coulé et recuit. Dans le cas des échantillons hydratés, l'eau est incorporée par bullage d'azote chargée en vapeur d'eau directement dans la fonte (4). Le verre est ensuite coulé et recuit immédiatement après la fin du bullage. Les compositions préparées sont données dans le tableau I de même que les températures de transition vitreuse évaluées par dilatométrie.

% mole SiO_2	% mole Na_2O	T_g (°C) verre normal	T_g (°C) verre hydraté	Tableau I : T_g et compositions des verres préparés.
55	45	460	447	
66,6	33,3	453	428	
73,9	26,1	427	387	

Pour les mesures hyperfréquences, des barrettes parallélépipédiques sont taillées et polies aux dimensions de la ligne de mesure.

4. Résultats des mesures en bande Q.- La figure 3 montre les variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température pour les deux types de préparation :

Fig. 3 : Variations de ϵ' et ϵ'' des échantillons en fonction de la température ;
Verres bullés : (a) - variation de ϵ' ; (b) - verre 55/45 ; (c) - verre 66,6/33,3 ; (d) - 73,9/26,1
Verres non bullés : (e) - variation de ϵ' ; (f) - verre 55/45 ; (g) - verre 66,6/33,3 ; (h) - 73,9/26,1

Les valeurs des permittivités réelles ϵ' des verres normaux à température ambiante sont légèrement inférieures à celles que l'on peut trouver dans la littérature pour des compositions voisines mais plus riches en silice : $80\text{SiO}_2\text{-}20\text{Na}_2\text{O}$ (1)

et $84\text{SiO}_2\text{-}16\text{Na}_2\text{O}$ (2). Les variations de ϵ' et ϵ'' sont sensiblement linéaires avec la température. Cependant, les valeurs des permittivités réelles ϵ' des échantillons "bullés" à température ambiante sont plus élevées que celles des échantillons "non bullés" ($\Delta\epsilon' \approx 0,3$). L'évolution de ϵ'' pour les verres bullés est également quasi-linéaire jusque vers 300°C puis augmente nettement à l'approche des T_g ($\Delta\epsilon'' \approx 0,6$). Nous avons également remarqué une perturbation des interférogrammes, d'autant plus importante que la température augmente. Lors de mesures effectuées en descendant la température, les interférogrammes obtenus retrouvent progressivement une forme en sinus carré. Ceci pourrait provenir d'une déshydratation - hydratation partielle de surface. Ce phénomène est d'ailleurs d'autant plus prononcé que la teneur en Na_2O est élevée.

5. Résultats des mesures infra-rouge. - Nous avons étudié les bandes $\nu_{\text{O-H}}$ à 3600 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} correspondant d'après SCHOLZE (5) respectivement à : $\text{O-H} \dots \text{O} = 2,65\text{ \AA}$ et $\text{O-H} \dots \text{O} = 2,55\text{ \AA}$. Par déconvolution de chacun des spectres, nous avons pu séparer ces deux bandes décrites par des Lorentziennes. Les figures 4 et 5 montrent 2 spectres expérimentaux et la déconvolution du spectre du verre bullé 74/26. Sur la figure 4 on a placé les lignes de base, I_0 , servant dans le calcul de la déconvolution.

Fig. 4 : Spectres expérimentaux

Fig. 5 : Exemple de déconvolution

On constate que l'évolution de ces bandes avec les pourcentages en eau ou en Na_2O est comparable à celle que donne SCHOLZE (5). La concentration en eau a été calculée à partir de la loi de BEER-LAMBERT en prenant un coefficient d'extinction moléculaire égal à $150\text{ l.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ à 2800 cm^{-1} pour toutes les compositions préparées (4). L'hydratation des échantillons bullés est celle prévue par SCHOLZE (5) ; les non bullés étant, en moyenne, trois fois moins hydratés.

Bibliographie

- (1) R.S. PRASAD, J.O. ISARD, Phys. Chem. Glasses 8 (6), (1977), 218.
- (2) J.A. TOPPING, J.O. ISARD, Phys. Chem. Glasses 12 (6), (1971), 145.
- (3) J. SABENCH, Thèse de 3e cycle. Montpellier (1973).
- (4) O.N. KANCHIEVA et al., Fiz. i Khim. Stekla 6 (4), (1980), 408.
- (5) H. SCHOLZE, a) Glastechn. Ber. 32, (1959), 81 ; b) Glass Ind. (1966), 546.
- (6) D.R. WOLTERS, H. VERWEIJ, Phys. Chem. Glasses 22 (3), (1981), 55.
- (7) H. FRANZ, H. SCHOLZE, Glastechn. Ber. 36, (1963), 347.

Les auteurs tiennent à remercier le P.I.R.P.S.E.V. qui a financé ce travail.