Le décor de lustre métallique

RÉSUMÉ

Les céramiques glaçurées à décor de lustre métallique sont le siège de phénomènes optiques qui interpellent tout particulièrement les physiciens. Après avoir présenté sommairement l'état des connaissances actuelles – définitions, origines, caractéristiques, fabrication, composition et structure du lustre métallique, composition et cuisson du mélange lustrant – nous exposons quelques-unes des voies d'études possibles de leurs propriétés optiques. Quelques références permettront également au lecteur intéressé d'approfondir certaines questions.

INTRODUCTION

Nous avons déjà examiné, dans deux articles récents [1,2], le pouvoir colorant de nanoparticules d'or, de cuivre et même d'un alliage d'or et d'argent, dispersées dans la matrice vitreuse de verres rubis. Mais les nanophases métalliques sont aussi à l'origine d'effets visuels colorés dans les verres opalescents et les céramiques lustrées, matériaux connus depuis, au moins, le début du Moyen-Âge. Le lustre métallique est une forme particulière de décoration des céramiques glaçurées mise en œuvre pendant près de 800 ans dans tout le bassin méditerranéen et dont la production a pu être relativement massive compte tenu de l'intérêt qui lui était porté. Nous nous proposons, après une présentation succincte des principales caractéristiques de ces objets, de rechercher un modèle théorique capable d'expliquer et de retrouver les effets observés.

1. LES CÉRAMIQUES GLAÇURÉES

La **céramique** est l'art de façonner l'argile et d'en fixer les formes par la cuisson [3]. Par extension, le terme céramique désigne toute réalisation à base d'argile ou autre terre plastique.

On distingue, en schématisant, deux grandes catégories de céramiques : les céramiques à pâte imperméable car vitrifiée dans la masse (principalement grès et porcelaines) et les céramiques à pâte poreuse (poteries, faïences). Ces dernières sont imperméabilisées au moyen d'une glaçure - ou émail ou encore couverte - constituée principalement de matériaux vitreux (silice essentiellement) et de fondants, corps composés (hydroxydes, oxydes...) comprenant les éléments sodium et/ou potassium et/ou plomb qui permettent la diminution de la température de fusion du mélange. Il s'agit alors des « poteries vernissées » dont les couvertes alcalines ou plombifères sont transparentes et peuvent être teintées. En présence d'oxyde d'étain, l'émail devient opaque et blanc. La poterie poreuse et tendre à émail stannifère, constitue la « faïence » au sens historique du mot qui tire son origine de Faenza, petite ville d'Italie située au pied des Apennins et qui





Figure 1. Céramique à reflets métalliques du Levant espagnol, datant du XVI siècle: petit plat creux à décor héraldique (coq). Musée de Cluny — Musée national du Moyen Âge

fut, à partir du XVe siècle le centre d'une fabrication céramique renommée. Les techniciens

étendent cependant le nom de faïence à toute poterie poreuse portant un enduit imperméable, quel qu'il soit.

Les faïences sont généralement ornées de décors, appliqués selon deux modes principaux : l'un sur émail cru, l'autre sur émail préalablement cuit. Dans le premier cas, après séchage, le décorateur trace son motif et le peint avant une cuisson à haute température au cours de laquelle le décor s'intègre à l'émail vitrifié. La palette chromatique est alors limitée aux quelques couleurs qui résistent aux températures élevées. On parle d'un décor « de grand feu » par opposition au décor « de petit feu », appliqué sur l'émail cuit et fixé à l'aide d'un fondant au cours d'une nouvelle cuisson à moindre température qui autorise une palette plus étendue et plus nuancée. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement au **décor de lustre à reflets métalliques** qui appartient à cette dernière catégorie.

2. ORIGINES, CARACTÉRISTIQUES ET FABRICATION

2.1 Un peu d'histoire

Invention spécifiquement islamique, datant de la fin du VIII^e ou du début du IX^e siècle, probablement découverte par des verriers de Fostat en Égypte puis rapidement mise au point par les potiers mésopotamiens de Samarra, petite ville située au nord de Bagdad dans l'actuel territoire iraquien, la confection du lustre métallique s'est ensuite répandue en Égypte (Fostat) aux XI^e et XII^e siècles, en Iran (Kashan) et en Syrie (Raqqa) du XII^e au XIV^e siècle, en Espagne, dans la région andalouse (Malaga) aux XII^e et XIII^e siècles puis dans la région valencienne (Manises et Paterna) où la céramique hispano-mauresque sera élaborée pendant cinq cents ans, jusqu'au XVII^e siècle et enfin dans l'Italie de la



Figure 2. Plaque murale d'Iran, datant du XIII^e siècle. Décor épigraphique à reflets métalliques sur glaçure stannifère. Musée national de Céramique de Sèvres.

Renaissance sur la « majolique » (Deruta, Gubbio) aux XV^e et XVI^e siècles. Plusieurs publications récentes [4-8] reprennent en détail les différentes étapes de la diffusion de cette technique dans le monde islamique puis en Occident.

Les céramistes ont accumulé au cours de tous ces siècles une somme considérable de données et de savoir-faire, souvent secrets d'ateliers qu'ils n'ont pas toujours su ou voulu transmettre. Même si la production de céramiques lustrées s'est toujours poursuivie en Iran jusqu'au début du XIX^e siècle [4], localement en Espagne et en Italie jusqu'à nos jours [5], les technologies anciennes ont été en grande partie, perdues ou oubliées. Elles ont pourtant, au cours des deux derniers siècles, suscité curiosité et intérêt chez de nombreux potiers et chercheurs parmi lesquels on peut citer William Frend de MORGAN (1839-1917) et l'artiste contemporain Alan CAIGER-SMITH [9] en Angleterre, Clément MASSIER (1845-1917), Théodore DECK (1823-1891) [10] et de nos jours Éva HAUDUM en France.

Il convient enfin de ne pas confondre ce type de décor avec les décorations à base d'organométalliques qui datent du milieu du XIX^e siècle et qui, pour les céramistes contemporains dont beaucoup méconnaissent les lustres anciens, sont les « lustres

métalliques ». Ces produits, tels que les « ors liquides » [11], sont des mélanges très complexes d'organométalliques et de solutions organiques qui sont déposés sur le substrat, puis cuits. Le dépôt final, de quelques centaines de nanomètres, constitue une vraie métallisation, les couleurs métalliques ou irisées produites (*cf.* figure 3) pouvant occuper toute la gamme du visible et dépendant, bien sûr, des métaux utilisés nobles et non nobles tels que l'or, l'argent, le platine, le fer, l'étain...

2.2 Les deux visions d'un lustre





Figure 3. Motif d'un carreau de revêtement mural moderne, avec décor à base d'organométalliques, observé en lumière diffuse et en réflexion spéculaire. Les reflets métalliques or associés aux bordures sont particulièrement nets.

Le lustre métallique a surtout été utilisé pour les revêtements muraux et les vaisselles de luxe. Sa propriété optique la plus caractéristique est l'apparition d'un reflet métallique coloré, de forte intensité lumineuse et perçu dans des conditions d'observation bien particulières. La mesure de l'angle de réflexion d'un faisceau de lumière parallèle incidente montre dans ce cas, en effet, qu'il est égal à l'angle d'incidence : c'est la réflexion spéculaire. Et alors que la teinte du décor observé en lumière diffuse – *i.e.* en vision « normale » – généralement mate peut être par exemple brune ou verte, celle du reflet, en vision spéculaire sera brillante et bleue, jaune comme l'or, rose... donc différente (cf. figures 1-2, 4-5).

On ne constate pas, de plus, de relation directe entre la couleur présentée en lumière diffuse et la couleur observée en réflexion spéculaire. C'est ainsi que deux échantillons qui offrent des couleurs voisines en diffus peuvent présenter des couleurs très différentes dans la direction spéculaire [8].



Figure 4. Détail d'un plat en faïence lustrée : « Personnage en turban » de Déruta, datant du 1^{er} tiers du XVI^e siècle et observé en lumière diffuse et en réflexion spéculaire. Musée du Louvre (©C2RMF).

On observe également un changement de couleur dans la direction spéculaire lorsque l'angle d'incidence varie. On parle alors d'**iridescence**. Il n'est pas toujours facile d'observer ce phénomène, compte tenu de variations dans les teintes qui ne sont pas forcément évidentes à l'œil nu. On trouvera cependant des photographies de ces effets sur plusieurs échantillons de céramiques lustrées dans la thèse (disponible « en

ligne » [8]) de Vincent REILLON qui disposait aussi d'un goniospectrophotomètre avec lequel il pouvait relever les spectres de réflexion correspondants.

Tous ces changements de couleur du décor associés à une augmentation de l'intensité lumineuse sont du plus bel effet et il est vrai que les objets décorés selon cette technologie sont magnifiques et très appréciés. De nombreuses pièces peuvent être admirées dans les musées, notamment en France au Musée des Beaux Arts de la Ville de Paris et dans les musées nationaux de Céramique de Sèvres, du Louvre et de Cluny – musée du Moyen Âge, ces deux derniers ayant organisé récemment l'exposition « Reflets d'Or » [6].

2.3 Sa réalisation

La fabrication d'une faïence à décor de lustre métallique comprend les opérations suivantes :

- la préparation de la terre, mélange d'argile, additionnée de sable si elle est trop grasse et souvent de marne calcaire;
- le façonnage des pièces par tournage, moulage ou modelage à la main et le collage des éléments rapportés (anses, becs...);
- une première cuisson des pièces crues à haute température (850 à 950°C) qui fait perdre son eau à la pâte et donne le biscuit de faïence;
- l'émaillage par arrosage ou pulvérisation, au pinceau ou, plus souvent, par immersion totale dans un bain d'émail semi-liquide qui se dépose alors en couche uniforme;
- après séchage, une cuisson à haute température dont les maximums sont compris entre 800 et 1050°C, selon les teneurs en alcalins et en plomb, le mélange glaçurant adhérant au support céramique pendant le refroidissement. Il est possible également d'appliquer, avant cette deuxième cuisson, un décor de grand feu, par exemple au bleu de l'oxyde de cobalt, ce qui donnera une pièce telle que celle qui est photographiée figure 5;
- la décoration avec le mélange lustrant dont nous reparlerons; ses composants les plus importants sont des sels (ou oxydes) de cuivre et/ou d'argent mélangés à un cément argileux;
- une cuisson particulière, « de petit feu », à température modérée vers 600-650°C qui se déroule partiellement en atmosphère réductrice pour la réduction des composés métalliques du décor. Les périodes de réduction, obtenues par exemple, comme le faisaient les potiers anciens, en utilisant des combustibles très fumigènes (fougère, romarin...), cheminée en partie fermée, sont déclenchées pendant la montée en température et alternées avec des phases oxydantes;
- le nettoyage de la surface du décor qui sort du four sous une fine couche de résidus noircis par la fumée.

Bien entendu, à chacune de ces étapes, il correspond une foule d'options qui déterminent les caractéristiques des objets confectionnés. Composition de la terre, de l'émail ou du mélange lustrant, épaisseur de la glaçure et du décor, protocoles (températures, durées et modalités) des cuissons, en particulier ceux du petit feu avec les différentes phases de réduction, refroidissement plus ou moins rapide sont autant de facteurs qui dépendent des choix des intervenants, eux-mêmes tributaires de leurs connaissances, de leurs objectifs de fabrication, de leurs possibilités techniques, des modes artistiques ou de consommation du moment ou encore des ressources disponibles, par exemple les matières d'œuvre telles que les argiles. Les différentes productions sont donc innombrables.



Figure 5. Bassin creux à bélières de Manises (Espagne) datant de la fin du XIV ou du début du XV siècle. Bleu de cobalt et lustre métallique monochrome sur glaçure blanche [6]. Musée de Cluny – Musée national du Moyen Âge.

2.4 Le pourquoi des différentes recherches

Nous avons déjà souligné la beauté et la valeur des ustensiles et autres carreaux

décorés selon cette technique. On comprend donc l'intérêt qu'elle soulève parmi certains céramistes contemporains et pourquoi sa re-création – ne serait-ce que pour restaurer les pièces anciennes dégradées ou brisées – est l'objet de multiples recherches en ateliers et laboratoires, comme par exemple le Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie (C.R.P.A.A.) de l'Université de Bordeaux 3 (thèse de Céline OLLAGNIER en préparation).

Les pièces anciennes suscitent également curiosité et interrogations parmi les archéologues, conservateurs, historiens et historiens de l'art.

Les préoccupations des chercheurs ne sont cependant pas seulement liées à l'esthétique et aux arts. Le sujet qui, comme nous allons le voir, ressort des nanotechnologies, est voisin des méthodes modernes chimiques – synthèse de verres dopés, méthode sol-gel – et physiques – implantation ionique, méthodes de pulvérisation/évaporation – de préparation de nanocermets [12]. Une grande partie de la production de nanomatériaux pour l'optique utilise, notamment, les méthodes chimiques. Chimistes et physiciens cherchent ainsi à comprendre les propriétés, physico-chimiques et optiques surtout, des décors lustrés. De gros travaux de description, de classification et de caractérisation des collections multiples détenues, pour la plupart, par les musées sont donc menés par plusieurs équipes françaises et étrangères, de pays méditerranéens principalement, et ont donné lieu à de nombreuses publications au cours des dernières années [5-8, 13-18].

3. COMPOSITION ET STRUCTURE DU LUSTRE MÉTALLIQUE

L'utilisation des technologies modernes d'investigation scientifique a permis, comme dans beaucoup d'autres domaines, des progrès décisifs dans l'étude des céramiques glaçurées. C'est ainsi que les images de sections de décors lustrés obtenues par microscopie électronique en transmission (MET) et les spectrométries, de rayons X dispersive en énergie (EDX) associée à un microscope électronique à balayage (MEB) ou encore de photoélectrons (XPS), permettent de visualiser et de préciser la structure et la composition du décor. Ces méthodes s'appliquent aux objets qui peuvent être « sacrifiés » : tessons, échantillons, essais de fabrications... Des techniques non destructives sont évidemment nécessaires pour l'examen de pièces de collection, principalement anciennes et souvent uniques et précieuses. Les laboratoires utilisent alors, par exemple, l'émission de rayons X induite par des particules chargées (PIXE), la photométrie de rétrodiffusion élastique (RBS), la diffraction des rayons X (DRX) apportant les compléments structuraux [6,17]. D'autres procédés sont aussi utilisés : la microscopie à force atomique (AFM), la spectrométrie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)...

Un premier exemple de résultat, extrait d'un article récent [19] avec l'aimable autorisation des auteurs Philippe SCIAU *et al.*, est présenté figure 6.

Ce montage est composé de trois images :

• à gauche, l'image SEM (Scanning Electron Microscopy) en mode électrons secondaires d'une lame découpée mécaniquement en bordure d'un échantillon de céramique

AVERTISSEMENT

Les pages 6, 12, 15, 17, 19 et 23 sont indisponibles. Contacter l'auteur.

particules d'argent sont donc majoritaires. L'analyse chimique par spectrométrie EDX montre que la glaçure alcaline ne contient ni plomb, ni étain.

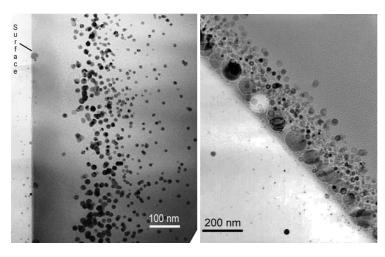


Figure 7. Images MET de décors de céramiques lustrées anciennes : de Suse (IX^e siècle – BDX 8192) et de Paterna (XVII^e siècle – BDX 8391). Sur l'image de droite, la zone circulaire claire correspond à une nanoparticule expulsée lors de la préparation de l'échantillon. (Copyright CHABANNE/SCIAU, CEMES-CNRS, Toulouse)

L'autre image est celle du BDX 8391, fabriqué à Paterna au XVIIe siècle et dont le décor est orange avec des tons cuivrés à la réflexion spéculaire. caractéristiques microstructure de ce décor sont très différentes de celles du lustre précédent. On distingue rangée de grosses nanoparticules presque tangentes à la surface de la glaçure, quasi sphériques, de diamètres compris entre 80 et 120 nm, très proches les unes des autres et en insertion ponctuelle entre ces dernières et plus profondément dans la glaçure, en grande densité. des particules

colloïdales plus petites (de 20 à 40 nm de diamètre). Ce lustre est composé majoritairement de cuivre, avec un rapport $\frac{Cu}{Ag+Cu} \approx 93$ %. Les nanoparticules de grandes dimensions en surface sont des colloïdes de cuivre métallique. La glaçure à la fois alcaline et plombifère ne contient pas d'étain.

La figure 8 permet d'observer la microstructure du décor de lustre métallique d'une céramique contemporaine (XX^e siècle – BDX 9295) provenant de Manises, de couleur orange foncé avec des tons cuivrés à la réflexion spéculaire. On note la présence, à 30 nm environ au dessous de la surface de la glaçure, d'un pseudo-film continu constitué de grosses nanoparticules, de formes diverses (polyédriques à quasi sphériques), de dimensions comprises entre 40 et 60 nm, très proches les unes des autres et dont certaines se sont amalgamées. Très ponctuellement, des nanoparticules plus petites (≈ 20 nm) viennent s'insérer au niveau et en dessous de cette couche. Là encore, les analyses EELS ont montré que les grosses nanoparticules en surface sont en cuivre, lequel est majoritaire pour l'ensemble du décor avec un rapport $\frac{Cu}{Ag + Cu} \approx 75-90$ %. La glaçure, alcaline et plombifère, contient un peu d'étain. L'aspect de ce décor est celui d'un dépôt métallique ou d'une métallisation de surface, aussi bien en lumière diffuse qu'en réflexion spéculaire. Il est très différent de celui des décors d'origine ce qui confirme la perte d'une grande partie des savoir-faire

des anciens céramistes.



Figure 8. Image MET du décor d'une céramique lustrée de production contemporaine : Manises (XX^e siècle – BDX 9295). (Copyright CHABANNE/ SCIAU, CEMES-CNRS, Toulouse)

On trouve dans la littérature de nombreux autres exemples de décors. Dans tous les cas le lustre métallique peut être schématisé (*cf.* figure 9) sous la forme d'un empilement comprenant en général :

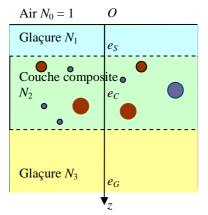


Figure 9. Représentation schématique des différentes couches constituant le décor de lustre.

- une couche superficielle de glaçure, pratiquement exempte de toute particule mais aussi de plomb [14] et d'épaisseur notée e_S , variable d'un échantillon à l'autre et généralement faible : de 5 à 80 nm mais pouvant atteindre ponctuellement 150 nm ;
- une couche plus ou moins dense de nanoparticules de cuivre et/ou d'argent à l'état métallique et cristallin, enrobées par la glaçure, parfois sous la forme d'amas après coalescence mais dans la plupart des cas quasi sphériques et de diamètres de l'ordre de 2 à 120 nm généralement décroissants avec la profondeur d'enfouissement ; son épaisseur e_C peut aller de 0,2 à quelques μ m.

Cuivre et argent n'étant pratiquement pas miscibles, on ne trouve pas de particules d'alliage. Par contre, ces deux métaux sont aussi présents sous forme oxydée. Malgré l'importance du doré dans la couleur des reflets métalliques recherchés – voir l'exposition « Reflets d'or » – et contrairement aux pratiques des verriers qui, outre l'argent et le cuivre, l'utilisaient pour la coloration colloïdale des verres, l'or n'a pas été identifié. Il importe d'insister sur la structure multicouche du lustre et la possibilité de distinguer des sous-couches dans la couche de particules avec des tailles de colloïdes ou des concentrations métalliques différentes. Autrement dit on distingue une organisation des particules dans la direction des z perpendiculaire à la surface. Par contre la répartition dans les deux autres dimensions est totalement aléatoire. Il existe enfin des décors avec deux, voire trois couches de particules colloïdales [16, 18, 20];

- la couche de glaçure qui recouvre la terre cuite et qui est beaucoup plus épaisse. Son épaisseur e_G est comprise entre 500 et 800 μ m. Sa composition, très variable selon les échantillons comme on vient de le constater ci-dessus, est presque caractéristique de l'époque et du lieu de fabrication de l'objet. On peut citer quelques exemples [6,7] :
- les glaçures de Mésopotamie des IX $^{\rm e}$ et X $^{\rm e}$ siècles peuvent être, comme celle du BDX 8192, calco-alcalines transparentes (75% SiO $_2$, 10% alcalins, 5% CaO, 2% Al $_2$ O $_3$) mais également alcalino-plombifères translucides contenant un peu d'étain (70% SiO $_2$, 6% alc., 3-10% SnO $_2$, 2-8% PbO). C'est la terre cuite sous-jacente qui détermine alors la teinte du fond de décor ;
- celles d'Égypte, des XII^e et XIII^e siècles sont plombifères et stannifères (45% SiO₂, 5% alc., 20% SnO₂, 30% PbO), opaques blanches ou colorées dans la masse ;
- les hispano-mauresques des XVII^e et XVIII^e siècles, telles que celle du BDX 8391, sont alcalines et très plombifères sans opacification à l'oxyde d'étain (50% SiO₂, 6% K₂O, 40% PbO).

Dans tous les cas, il s'agit de verres d'oxydes, sodocalciques ou au plomb.

4. COMPOSITION ET CUISSON DU MÉLANGE LUSTRANT

La préparation du mélange lustrant, appliqué selon le motif souhaité par le décorateur sur la glaçure cuite, au pinceau par exemple, s'est toujours faite sur la base de recettes établies empiriquement et conservées jalousement par les familles de potiers.

On trouve malgré tout dans la littérature des informations sur cette technique. L'un des plus anciens textes connus, datant de 1301, a été rédigé par Abo'l Qasem al Kashani, membre d'une célèbre famille qui pendant quatre générations avant lui domina la production des céramiques de Kashan (Iran) [4]. Dans un traité sur l'art de la céramique qu'il considère comme une sorte d'alchimie, un paragraphe consacré au lustre métallique, nous renseigne sur la composition du mélange qui après cuisson donnera le décor de lustre métallique. Il s'agit d'une pâte épaisse composée de sels (sulfures principalement) de cuivre et/ou d'argent et d'un liant argileux (argile et ocre, cette dernière étant une variété d'argile riche en oxyde et/ou hydroxyde de fer) mélangée à du vinaigre.

Les différentes recettes publiées par les céramistes de la période contemporaine, déjà cités à propos de l'histoire du lustre, mentionnent de la même façon des mélanges de sels de cuivre et/ou d'argent et d'un liant argileux broyés avec du vinaigre. C'est ainsi que T. DECK propose après les avoir testées, dans le court chapitre sur les faïences à reflets métalliques de son ouvrage [10], des formules avec les proportions relatives, telles que :

Reflet doré: Sulfure de cuivre (10) – Sulfure de fer (5) – Sulfure d'argent (1) – Ocre jaune et rouge (12);

Reflet rouge : Sulfure de cuivre (5) – Protoxyde d'étain (2) – Noir de fumée (1) – Ocre rouge et jaune (4) ;

. . .

Il ressort de ces exemples que l'on peut obtenir un reflet rouge avec le seul cuivre, mais que pour un reflet doré il faut du cuivre et de l'argent. Plus généralement, l'artisan peut toujours, à partir de son expérience, varier les compositions pour en changer les nuances. La prévision de la couleur s'avère cependant très difficile puisque les analyses des tessons et les observations des céramistes montrent que pour des compositions quasi identiques différentes couleurs peuvent être obtenues [5].

Le processus physico-chimique qui pendant la cuisson va conduire à la formation, dans la glaçure et au voisinage de sa surface, des nanocristaux d'argent et/ou de cuivre est complexe. Son déroulement et ses mécanismes sont à rapprocher cependant de ceux de la coloration des verres par cémentation, technique utilisée à la fin du VIII^e siècle par les verriers de Fostat dont nous avons déjà parlé et datant certainement du IV^e siècle.

Il existe des cémentations à base d'argent – le jaune d'argent – connues en Occident depuis le début du XIV^e siècle, en particulier pour les vitraux et des cémentations à base de cuivre, de couleur rouge redécouvertes en 1832 par Friedrich EGERMANN, célèbre verrier de Bohème. Leur mise en œuvre consiste à recouvrir la pièce de verre d'un mélange d'ocre ou d'argile calcinée – le cément – et d'oxydes ou sels métalliques – oxyde d'argent, sulfure, sulfate, carbonate ou encore chlorure d'argent; oxyde de cuivre, sulfate ou chlorure de cuivre ... – dilué à l'eau ou au vinaigre avant un passage au four. On trouve une présentation des phénomènes physico-chimiques impliqués alors dans l'ouvrage de Woldemar A. WEYL [21] et la thèse d'Olivier BOBIN [15]. Tous les deux distinguent quatre grandes étapes : l'échange

ionique, la migration des ions métalliques dans la matrice vitreuse, la réduction des ions métalliques, l'agrégation en colloïdes.

Le procédé repose donc sur un échange d'ions favorisé par le cément, à une température voisine du point de ramollissement (environ 600°C), entre le verre et les composés métalliques, les ions sodium et/ou potassium « cédant leur place » aux ions métalliques argent et/ou cuivre. Après la réduction de ces derniers, les atomes Cu⁰ et Ag⁰ formés qui ne sont plus exposés aux répulsions électrostatiques vont diffuser pour s'agréger en colloïdes. Mais alors que les ions argent sont facilement réduits par les éléments réducteurs déjà présents dans le verre – les ions Sn²⁺, Fe²⁺, As³⁺ par exemple – les ions cuivre nécessitent le pouvoir réducteur plus élevé de l'hydrogène ou du monoxyde de carbone ce qui impose une deuxième cuisson en atmosphère réductrice (et parfois une troisième cuisson pour l'obtention de couleurs plus vives). Pour O. BOBIN la formation et la croissance des agrégats se déroulent pendant le chauffage réducteur et s'apparentent à un mécanisme de nucléation-croissance qui dépend essentiellement de la probabilité de rencontre des particules, elle-même fonction des caractéristiques du protocole de cuisson (températures, nature et durée du traitement réducteur...) et de la concentration en métaux. On justifie ainsi que la taille des colloïdes augmente avec la température atteinte – qui ne doit pas être trop importante sans quoi les atomes vont trop diffuser et leur probabilité de rencontre va diminuer - et avec la concentration initiale en ions cuivre et argent. Enfin la concentration en métaux diminuant avec la profondeur la dimension des particules diminuera de la même façon.

Cette description résumée du mécanisme de la cémentation doit pouvoir s'appliquer à la formation du lustre métallique. Nous avons ainsi, entre autres, la confirmation que pour la réussite d'un décor lustré, la cuisson de petit feu doit obligatoirement comprendre, au moins pour le cuivre, des phases de réduction quelle que soit la composition de la glaçure.

Cette première approche pourrait être complétée ou même revue, pour le lustre métallique, avec le scénario avancé par Claude MIRGUET *et al.* [18] et Philippe COLOMBAN [5] qui attribuent un rôle important à l'acide acétique du vinaigre qui réagirait avec l'oxyde de plomb et rendrait ainsi l'émail poreux au voisinage de la surface.

La compréhension totale de tous ces phénomènes nécessite encore, cependant, de nombreuses recherches.

5. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES : À LA RECHERCHE D'UN PREMIER MODÈLE THÉORIQUE

Ce modèle théorique doit permettre de retrouver les couleurs et autres propriétés optiques du décor de lustre métallique à partir de ses caractéristiques.

En dépit du nombre important de laboratoires impliqués, force est de constater que seules deux équipes de recherche ont proposé un modèle physique : le C.R.P.A.A. de Bordeaux et l'Université Pierre et Marie Curie avec les thèses d'O. BOBIN [15] et V. REILLON [8] et les publications qui s'y rattachent [22-25]. Car le problème n'est pas simple. Ce que l'on comprend très vite en suivant le cheminement d'un faisceau lumineux qui illumine un objet lustré (*cf.* figure

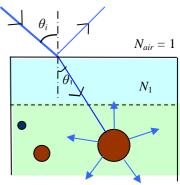


Figure 10. Cheminement d'un rayon lumineux tombant sur une nanoparticule.

10) : il rencontre d'abord le dioptre air/glaçure, subit une réflexion partielle en même temps qu'il pénètre par réfraction dans la couche superficielle. Puis le faisceau réfracté tombe sur la couche des nanoparticules, chacune d'entre elles absorbant et dispersant la lumière dans toutes les directions. Une première question réside donc dans la détermination de la réponse optique d'ensemble des nanocristaux métalliques.

5.1 La réponse de la couche de nanoparticules

5.1.1 Diffusion multiple et diffusion simple [26]

Dans le cas où la densité des nanoparticules est importante, la lumière diffusée par une inclusion peut être à nouveau diffusée par une autre particule et ainsi de suite : chacune d'entre elles est donc excitée par le champ incident et le champ diffusé par les autres particules. Nous sommes alors dans le régime de la diffusion multiple pour lequel il n'y a pas de modèle simple et qui fait toujours l'objet de nombreuses recherches. Pour quantifier rigoureusement la propagation de la lumière dans ce cadre, il est nécessaire de partir des équations de MAXWELL et d'écrire l'équation de propagation de l'onde en milieu aléatoire décrit par des paramètres statistiques, la variable aléatoire étant l'indice du milieu. La résolution numérique, qui nécessite des moyens de calcul très lourds, ne sera pas abordée à travers cette étude.

Se trouvent ainsi écartés du champ de notre démarche les échantillons avec des couches – ou des zones – de particules très denses, en particulier celles qui contiennent des amas formés par coalescence que de toute façon, nous n'aurions pas pu modéliser compte tenu de leur forme compliquée.

Lorsque la distance entre inclusions est suffisamment grande pour que la lumière diffusée par une nanophase soit négligeable au niveau des autres particules colloïdales, l'approximation de la **diffusion simple indépendante** suffit : chaque particule est excitée par le rayonnement incident seul. L'intensité diffusée résultante, qui est la somme des intensités diffusées par chacune des inclusions, est donc proportionnelle au nombre de particules et à l'intensité diffusée par une particule isolée. Remarquons que sommer les intensités diffusées plutôt que les champs revient à négliger les effets de couplage entre diffuseurs et les effets d'interférence entre champs.

Enfin, lorsque la diffusion est très faible, le milieu composite peut être assimilé à un **milieu homogène effectif** et la propagation de la lumière peut être considérée comme linéaire. On peut alors définir une constante diélectrique effective et un indice moyen de réfraction en utilisant une des théories du milieu effectif.

La théorie de MIE [27, 1], qui s'applique aux particules sphériques, va nous permettre de préciser les limites de ces deux dernières approximations, à condition que l'approximation de sphéricité soit possible. Nous avons vu, avec les images MET présentées plus haut, que c'est généralement le cas.

5.1.2 La réponse optique de chaque particule

L'argent et/ou le cuivre les constituant sont des métaux nobles pour lesquels nous allons pouvoir utiliser l'étude de la fonction diélectrique de l'or exposée dans [1]. C'est ainsi

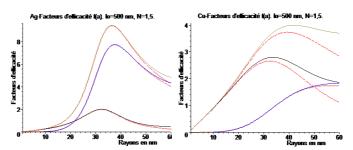
Nous ne rappellerons pas les expressions des coefficients de diffusion a_n et b_n que nous utiliserons cependant avec N=1,5, les valeurs de $n_m(\omega)$ et $k_m(\omega)$ données par les tables de référence [29] et :

$$\hbar.\omega_{pAg} = 8,98 \text{ eV}, \ v_{FAg} = 1,39.10^6 \text{ m/s}, \ l_{Ag} = 55 \text{ nm}, \ \hbar.g_{Ag}.\frac{v_{FAg}}{2a} \approx \hbar.g_{Cu}.\frac{v_{FCu}}{2a} \approx \frac{1,3}{2a} \text{ eV.nm}^{-1}$$

 $\hbar.\omega_{pCu} = 9,04 \text{ eV}, \ v_{FCu} = 1,05.10^6 \text{ m/s}, \ l_{Cu} = 28 \text{ nm} [29].$

Les variations des facteurs d'efficacité en fonction, d'une part du rayon de la particule, d'autre part des longueurs d'ondes du visible, sont représentées figures 11 et 12 pour quelques exemples.

Aussi bien avec l'argent qu'avec le cuivre, les facteurs d'absorption Q_{abs} donc d'extinction Q_{ext} croissent très vite avec le rayon et restent très supérieurs au facteur d'efficacité de diffusion Q_d tant que a est très petit : ≤ 15 nm pour l'argent et \leq 20 nm pour le cuivre. Au-delà, Q_d ne peut plus être négligé et devient même supérieur à Q_{abs} . Ce qui est le cas avec l'argent, lorsque a atteint une vingtaine de nm. Sont également représentés en rouge figure 11, en fonction du rayon a et pour la même longueur



Légende: — Q_d — Q_{ext} — Q_a —— $Q_{dd\acute{e}}$ $Q_{extd\acute{e}}$ $Q_{ad\acute{e}}$ Figure 11. Facteurs d'efficacité de sphères d'argent et de cuivre, plongées dans une matrice vitreuse d'indice N=1,5, en fonction du rayon en nm et pour la longueur d'onde 500 nm.

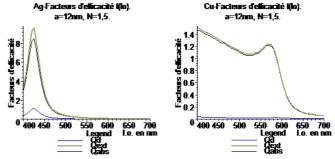


Figure 12. Spectres des facteurs d'efficacité de sphères d'argent et de cuivre de rayon 12 nm, plongées dans la matrice vitreuse d'indice 1,5.

d'onde $\lambda_0 = 500$ nm les facteurs d'efficacité dans l'approximation dipolaire électrique obtenus en ne retenant que les termes en a_1 dans leurs expressions générales (3) :

$$Q_{dd\acute{e}} = \frac{6}{r^2} \cdot |a_1|^2, \qquad Q_{extd\acute{e}} = \frac{6}{r^2} \cdot Re\{a_1\} \qquad \text{et} \qquad Q_{absd\acute{e}} = Q_{extd\acute{e}} - Q_{dd\acute{e}} \qquad (4).$$

Pour les faibles valeurs de a les courbes sont pratiquement confondues. Sur l'ensemble du spectre visible et pour les particules de rayon inférieur à 20 nm, les écarts relatifs sont approximativement inférieurs à 3%, sauf au voisinage de $\lambda_0=400$ nm pour l'argent. L'approximation dipolaire électrique est donc parfaitement justifiée.

Pour chaque spectre de la figure 12 nous observons un pic de résonance, au voisinage de $\lambda_0 = 425$ nm pour l'argent et de $\lambda_0 = 565$ nm pour le cuivre. Il s'agit de la résonance plasmon de surface (RPS) sur laquelle nous reviendrons. Les spectres d'efficacité d'extinction et d'absorption sont très proches pour l'argent et pratiquement confondus pour le cuivre. Pour une telle sphère de rayon a = 12 nm et donc petit, nous retrouvons que la diffusion reste très faible devant l'absorption, sauf au voisinage de la RPS de l'argent.

5.1.3 Le domaine de notre premier modèle théorique

Si l'on revient sur les images MET des décors de lustre en étendant nos considérations aux céramiques lustrées présentées dans la littérature [8, 14-18, 31], on peut, très grossièrement et pour une première approche, distinguer trois types de décors :

- les décors modernes tels que le BDX 9295 (figure 8) dont les particules colloïdales, souvent très grosses et rapprochées, ont des formes variées : nous n'aurons pas de modèle à proposer pour ce genre de décor ;
- les décors anciens espagnols (XIV^e au XVII^e siècle), cuivrés, tels que le BDX 8391 (figure 7) dont les particules quasi sphériques de cuivre, très rapprochées, presque tangentes à la surface de la glaçure, ont des rayons pouvant atteindre 60 nm : ils feront l'objet d'une étude qui sera présentée ultérieurement ;
- la plupart des autres décors anciens (IX^e au XVI^e siècle) avec des particules quasi sphériques d'argent et de cuivre, de rayons inférieurs à 20 nm et assez éloignées les unes des autres de telle sorte que l'on puisse considérer qu'elles sont, approximativement, indépendantes du point de vue des interactions électromagnétiques. **C'est ce type de décor qui va désormais nous intéresser.** Nous étudierons plus précisément l'échantillon BDX 8192 du paragraphe 3.

5.1.4 La théorie de MAXWELL GARNETT

Plusieurs propriétés de ce milieu retiennent notre attention :

- dans un tel décor, pour une particule donnée, l'effet du rayonnement des autres inclusions présentes dans la matrice peut être négligé ou encore le champ local autour de chaque inclusion se confond avec le champ appliqué;
- nous avons vu également que pour ses nanoparticules de rayon inférieur à 20 nm, l'approximation dipolaire est satisfaisante et les sections efficaces de diffusion $C_d = Q_d \times S_p$ (S_p étant la surface de la projection de la particule sur un plan perpendiculaire au faisceau incident; pour une sphère de rayon $a: S_p = \pi.a^2$) sont très inférieures aux sections efficaces d'absorption $C_{abs} = Q_{abs} \times S_p$ c'est-à-dire que nous sommes en régime de propagation non diffusif;
- enfin, les dimensions des inclusions d'un tel décor étant très petites devant les longueurs d'onde du spectre visible, le rapport $\frac{2a}{\lambda_0}$ ou encore le facteur de MIE :

 $x=k.a=\pi.N.\frac{2a}{\lambda_0}$ est très inférieur à 1. Pour les plus grosses d'entre elles, de rayon a voisin de 20 nm, plongées dans une matrice vitreuse d'indice N=1,5, x est compris entre 0,27 et 0,47. Il en résulte que $e^{i.k.a}\approx 1$ et que l'on peut considérer le champ incident $\overrightarrow{\mathbf{E}_{inc}}=E_0.e^{i.k.a}$. $\overrightarrow{\mathbf{e_x}}\approx \overrightarrow{\mathbf{E_0}}$ comme approximativement uniforme autour d'une particule. De la même façon, si l'on calcule l'amplitude du champ électrique en différents points de l'intérieur de cette sphère, on constate qu'il est pratiquement uniforme. Le problème sera donc celui de la polarisation d'une sphère placée dans un champ uniforme. On parlera alors d'approximation quasi statique qui sera d'autant meilleure que les nanoparticules n'excèderont pas 10 nm de rayon.

Ces caractéristiques du milieu composite vont nous permettre de le remplacer par un milieu effectif qui présentera les mêmes propriétés optiques (absorption, réflexion et transmission) et dont la constante diélectrique effective ε_{ef} sera calculée en utilisant la formule de MAXWELL GARNETT :

- $\overline{\mathbf{E_i^{s'}}} = E_0 \cdot \exp[i(\overline{\mathbf{k_i}} \cdot \overline{\mathbf{O_1M}} \omega \cdot t + \varphi^s)]$. $\overline{\mathbf{s}}$ de l'onde 1 ou TE (Transverse Electric wave) et dirigé suivant le vecteur unitaire $\overline{\mathbf{s}}$ perpendiculaire senkrecht en allemand au plan d'incidence ;
- $\overline{\mathbf{E_i^p}} = E_0.\exp[i(\overline{\mathbf{k_i}}.\overline{\mathbf{O_1M}} \omega.t + \varphi^p)].$ $\overline{\mathbf{p}}$ de l'onde 2 ou TM (Transverse Magnetic wave) et dirigé suivant $\overline{\mathbf{p}}$ de *paralell* contenu dans le plan d'incidence, le déphasage $\varphi^p \varphi^s$ variant de façon parfaitement aléatoire mais également très rapidement (plusieurs milliards de fois par seconde), en accord avec la symétrie de révolution autour de la direction de propagation.

L'éclairement normal des ondes TE et TM, pour lequel le terme irradiance est souvent utilisé est égal, dans l'air, à [27] :

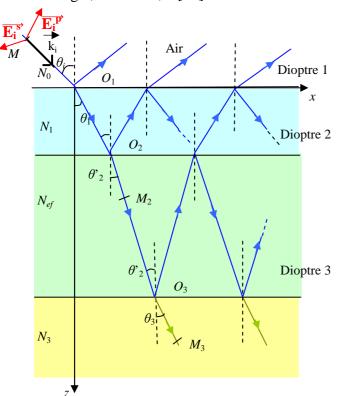


Figure 13. Schématisation du trajet de la lumière dans la partie supérieure du décor. θ'_2 est l'angle entre l'axe O_1z et $\overline{\mathbf{k}_{c1}}$ défini plus loin.

$$I_i^s = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} . N_0 . E_0^2 = \frac{1}{2} Y_0 . E_0^2$$

= I_i^p puisque l'indice de l'air $N_0 = 1$. D'où, l'éclairement normal de l'onde naturelle :

$$I_i = I_i^s + I_i^p = Y_0 \cdot E_0^2$$
 (8).

Cette onde va d'abord subir (cf. figure 13) des réflexions et réfractions sur les dioptres air/glaçure (noté 1) et glaçure/couche de particules (noté 2). D'une manière générale, à l'interface entre deux milieux (1) et (2) de propriétés diélectriques différentes, les directions des rayons réfléchis et réfractés sont données par les lois de la réflexion et de SNELL-DESCARTES :

 $N_1.\sin \theta_1 = N_2.\sin \theta_2$ et les coefficients de réflexion et transmission en amplitude par les formules de FRESNEL dont on trouve le calcul dans tous les ouvrages

d'Optique:

pour l'onde TE :
$$r^s = \frac{E_r^s}{E_i^s} = \frac{N_1.\cos\theta_1 - N_2.\cos\theta_2}{N_1.\cos\theta_1 + N_2.\cos\theta_2}$$
 et $t^s = \frac{E_t^s}{E_i^s} = \frac{2N_1.\cos\theta_1}{N_1.\cos\theta_1 + N_2.\cos\theta_2}$;

pour l'onde TM :
$$r^p = \frac{E_r^p}{E_i^p} = \frac{N_1 \cdot \cos \theta_2 - N_2 \cdot \cos \theta_1}{N_1 \cdot \cos \theta_2 + N_2 \cdot \cos \theta_1}$$
 et $t^p = \frac{E_t^p}{E_i^p} = \frac{2N_1 \cdot \cos \theta_1}{N_1 \cdot \cos \theta_2 + N_2 \cdot \cos \theta_1}$ (9)

Les indices N_0 et N_1 de l'air et de la glaçure sont réels. Par contre, nous avons vu que celui du milieu effectif $N_2 \equiv N_{ef}$ est complexe. Les formules de SNELL-DESCARTES et (9) sont toujours valables dans ce cas, mais elles concernent alors des angles et des champs complexes dans le milieu effectif, ce qui nécessite des précautions particulières. La composante TE du

On remarque que l'amplitude de $\overline{E_{t2}}$ est la même en tous les points d'un plan d'équation z = Constante; sa phase est la même en tous les points d'un plan d'équation : $\overrightarrow{\mathbf{k_{c1}}} \cdot \overrightarrow{\mathbf{O_2M}} = k_{c1x} \cdot x + k_{c1z} \cdot z = Constante$. L'onde dans le milieu composite a donc une structure particulière avec des plans d'amplitude constante et de phase constante qui ne sont pas parallèles [35]. Elle est souvent qualifiée d'inhomogène.

Après la traversée du dioptre milieu composite/glaçure (noté 3), les expressions des composantes TE et TM sont semblables aux précédentes avec les amplitudes multipliées par les coefficients de transmission t_3^s et t_3^p et $O_2M''_2$ et O_2M_2 remplacés par $O_2O''_3$ et O_2O_3 . Or, l'angle de réfraction réel θ'_2 représenté sur les figures 13-14 est donné par la relation :

tg
$$\theta'_2 = \frac{k_{c1x}}{k_{c1z}} = \frac{\sin \theta_i}{p}$$
. De plus : $\|\vec{\mathbf{k_{c1}}}\| = \sqrt{k_{c1z}^2 + k_{c1x}^2} = k_0 \sqrt{p^2 + \sin^2 \theta_i}$ et $O_2O_3 = \frac{O_2O''_3}{\cos \theta'_2} = e_c \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \theta'_2} = \frac{e_c}{p} \sqrt{p^2 + \sin^2 \theta_i}$. D'où : $k_{c1}.O_2O_3 = k_0.e_c.\frac{p^2 + \sin^2 \theta_i}{p}$ et la composante TE du champ électrique de la première onde partielle émergente en O_3 s'écrit :

$$\overline{\mathbf{E_{t3}}}^{s}(O_3) = t_3^{s} \cdot t_2^{s} \cdot t_1^{s} \cdot E_0 \cdot \exp(-k_{c2z} \cdot e_c) \cdot \exp[i(k_0 \cdot e_c \cdot \frac{p^2 + \sin^2 \theta_i}{p} - \omega \cdot t + \varphi^s + \varphi_1)] \cdot \overline{\mathbf{s}},$$
 l'expression de $\overline{\mathbf{E_{t3}}}^{p}(O_3)$ étant semblable.

L'éclairement normal de cette onde au point O_3 de la couche inférieure de glaçure est donc égal à:

$$I(O_3) = \frac{1}{2}Y_0.N_3(/E_{t3}^{s}/^2 + /E_{t3}^{p}/^2) =$$

$$\frac{1}{2}Y_{0}.N_{3}.E_{0}^{2}(t_{3}^{s}.t_{2}^{s}.t_{1}^{s}.t_{3}^{s}*.t_{2}^{s}*.t_{1}^{s}+t_{3}^{p}.t_{2}^{p}.t_{1}^{p}.t_{3}^{p}*.t_{2}^{p}*.t_{1}^{p}).\exp(-2k_{0}.e_{c}\sqrt{\frac{-D+\sqrt{D^{2}+\varepsilon_{ef2}}^{2}}{2}})$$
et

le facteur de transmission spectral en intensité de la première onde partielle
$$T_{dif} = \frac{I(O_3)}{I_i} \cdot \frac{\cos \theta_3}{\cos \theta_i} = I_3 \cdot \exp(-\alpha_{abs} \cdot e_c) \qquad \text{avec}$$

$$I_{3} = \frac{1}{2}N_{3}(|t_{3}^{s}|^{2}.|t_{2}^{s}|^{2}.t_{1}^{s2} + |t_{3}^{p}|^{2}.|t_{2}^{p}|^{2}.t_{1}^{p2}).\frac{\cos\theta_{3}}{\cos\theta_{i}} \text{ et } \alpha_{abs} = \frac{4\pi}{\lambda_{0}} \sqrt{\frac{-D + \sqrt{D^{2} + \varepsilon_{ef2}^{2}}}{2}}$$
 le coefficient d'absorption du milieu effectif. (10)

Au cours de la traversée de la couche de particules, l'irradiance subit donc une atténuation exponentielle, conforme à la loi de BEER-LAMBERT. Cette absorption qui varie fortement avec la longueur d'onde, est à l'origine, comme nous allons le voir, de la couleur du décor observé en lumière diffuse.

Pour des fractions volumiques q_{Ag} et q_{Cu} faibles (q_{Ag} et/ou $q_{Cu} << 1$) l'indice du milieu effectif est peu différent de celui de la glaçure :

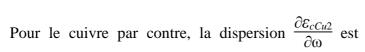
$$\varepsilon_{ef} = N_{ef}^2 \approx N^2 = \varepsilon \approx \varepsilon_{ef1}$$
 ce qui revient à négliger ε_{ef2} devant ε_{ef1} .

Dans ces conditions : $D = \varepsilon_{ef1} - \sin^2 \theta_i$ est très supérieur à ε_{ef2} . C'est ainsi que pour l'échantillon BDX 8192, la grandeur $(\frac{\mathcal{E}_{ef2}}{D})^2$ est inférieure ou très inférieure à 0,1 sur tout le spectre visible à partir de $\lambda_0 = 425$ nm. Le coefficient d'absorption :

$$\varepsilon_{cAg1}(\Omega_{PS}) = -2\varepsilon = -2.1, 5^2 = -4,5$$
 (13),

ces dénominateurs sont minimums et α_{abs} ou C_{absAg} sont maximums. C'est la résonance plasmon de surface (RPS). Graphiquement, l'égalité précédente (13) est satisfaite pour

 $\lambda_{0PSAg} \approx 415$ nm (*cf.* figure 15), abscisse du point d'intersection de la droite d'ordonnée – 4,5 et du graphe de $\varepsilon_{cAg1} = f(\lambda_0)$. Un calcul simple nous donnerait, de la même façon que pour le verre rubis [1], la pulsation $\Omega_{PS} \approx 0,454.10^{16}$ rad/s, puis λ_{OPS} qui confirmerait le résultat graphique de la figure 15.



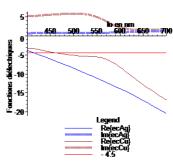


Figure 15: Parties réelles et imaginaires des fonctions diélectriques de l'argent et du cuivre, fonctions de la longueur d'onde.

significative et la démarche approximative précédente n'est plus valable (λ_{0PSCu} n'est pas au voisinage de 460 nm comme pourrait le laisser croire la figure 15 !). Pour situer précisément le pic de résonance il est nécessaire d'étudier mathématiquement les variations de α_{abs} avec ω ou λ_0 .

5.2 L'observation du décor en lumière diffuse

Le rayon lumineux considéré précédemment n'est pas seulement réfracté. Il est aussi réfléchi partiellement en O_1 , O_2 et O_3 . Les rayons réfléchis en O_2 et O_3 vont, à leur tour, être réfléchis et réfractés... et ainsi de suite. Il y a donc une infinité de rayons émergents parallèles dans la couche inférieure de glaçure d'une part, dans l'air d'autre part. Or, le décor se présente comme un empilement d'au moins deux couches minces et les ondes émergentes sont cohérentes. Cette configuration fait penser immédiatement à des interférences possibles de lames minces à faces parallèles avec des franges localisées à l'infini.

Cependant, la lumière qui s'enfonce dans le substrat du décor va très vite être renvoyée vers le haut dans toutes les directions par le fond diffusant que constituent les cristaux de cassitérite ou autres impuretés (cristaux de quartz, bulles d'air...) présents dans la couverte et éventuellement, en cas de transparence totale, la terre cuite (cf. figure 16). Des déphasages vont ainsi apparaître entre les ondes rétrodiffusées qui ne sont alors plus cohérentes et ne peuvent donc pas interférer. C'est cette lumière incohérente ou diffuse que l'on observe et qui donne pour une part au décor son apparence lorsqu'on s'écarte de la direction spéculaire.

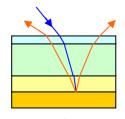


Figure 16. Lumière transmise et fond diffusant.

Le modèle théorique recherché doit prendre en compte la réflexion de la lumière par le fond diffusant en la modélisant par un coefficient de réflexion à déterminer et une nouvelle traversée par la lumière des différentes couches du décor avant d'émerger dans l'air. Ce travail qui a été fait par V. REILLON [8] dépasse en niveau et volume le cadre de cette étude. Nous nous contenterons d'interpréter la couleur du décor en étudiant la lumière transmise dans la couche inférieure avant les effets de diffusion de volume du fond ou encore comme si l'on observait le décor de lustre par transparence à

l'intérieur de la glaçure. C'est cette méthode qu'a choisie O. BOBIN [15] qui a pu valider sa démarche en comparant, pour quelques échantillons, les spectres d'absorption théoriques et expérimentaux.

➤ L'échantillon BDX 8192

L'image de la figure 7 agrandie permet une évaluation des épaisseurs des couches superficielle et composite ainsi que des rayons des nanosphères et de la fraction volumique totale des colloïdes métalliques :

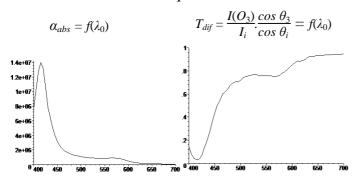


Figure 17. BDX 8192 : spectres théoriques de l'absorption optique et du facteur de transmission spectral en intensité.

 $e_s \approx 130$ nm; $e_c \approx 250$ nm; $a \approx 4.2$ nm en moyenne et $q_t \approx 0.04$. On sait de plus, que les pourcentages **atomiques** relatifs de l'argent et du cuivre sont respectivement de 60 % et 40 %. Connaissant les masses atomiques et les masses volumiques de ces deux métaux on en déduit les pourcentages relatifs en **volumes**: 67,3 % et 32,7 %, d'où: $q_{Ag} \approx 0.027$ et $q_{Cu} \approx 0.013$. L'indice de la glaçure, alcaline et sans plomb, sera pris égal

à $N_1 = N = N_3 = 1,5$. Les courbes représentatives en fonction de la longueur d'onde de α_{abs} et de T_{dif} , sous l'incidence $\theta_i = \frac{\pi}{4}$ sont rassemblées figure 17. La première présente un pic de résonance vers 415 nm et un épaulement vers 565 nm alors qu'on observe sur la seconde deux bandes d'absorption pour les mêmes longueurs d'ondes. On retrouve là les RPS dans l'argent et le cuivre.

Remarque à propos des longueurs d'ondes des RPS: pour l'argent, la RPS se situe à 425 nm (figure 12) et 415 nm (figures 15 et 17). Cet écart est dû au fait que la représentation de la figure 12 est calculée avec les résultats rigoureux de MIE (3) ou de l'approximation dipolaire électrique (4) et pour une particule de rayon 12 nm alors que pour les deux autres figures les calculs sont faits à partir de la formule de MAXWELL GARNETT c'est-à-dire dans le cadre de l'approximation quasi statique et pour un rayon égal à 4,2 nm.

Le calcul des coordonnées trichromatiques [33] associées au spectre du facteur de transmission T_{dif} , avec l'illuminant D65 et l'observateur standard 10° , donne : x = 0,37 et y = 0,40. Le point correspondant du **diagramme de chromaticité** (x,y) de la Commission internationale de l'éclairage se situe dans la zone du jaune verdâtre, couleur effectivement observée en lumière diffuse (*cf.* figure 18).

Notons enfin qu'il est possible d'affiner les résultats en décomposant virtuellement la couche de nanoparticules en plusieurs films parallèles aux dioptres et relativement homogènes – *i.e.* contenant chacun des colloïdes de diamètres approximativement égaux – conformément à une certaine stratification de la couche composite signalée au paragraphe 3.

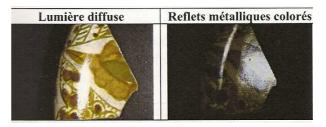


Figure 18. L'échantillon BDX 8192. (Photographie réalisée au CRPAA par Delhia CHABANNE.)

5.3 L'observation du décor en réflexion spéculaire

Le reflet métallique s'observe dans la direction spéculaire, c'est-à-dire dans la direction des rayons émergents du décor dans l'air. En sommant directement les champs électriques des ondes planes associées nous pourrions calculer le coefficient de réflexion de la structure multicouche. Mais cette méthode, classique, peut devenir très lourde si le décor comprend deux ou trois couches de particules. Face à une telle configuration, c'est la **théorie des milieux stratifiés** qui s'avère la mieux adaptée. Mise au point dans les années cinquante par le physicien français Florin ABELÈS [36], elle a été exposée par BORN et WOLF [37] qui parlent d'« *elegant and important investigations* » et utilisée pour de nombreuses applications pratiques : films anti-reflets, filtres interférentiels, etc. Là encore, l'informatique a grandement facilité sa mise en œuvre.

5.3.1 La théorie des milieux stratifiés

Un milieu stratifié est un milieu dont les propriétés sont constantes dans tout plan perpendiculaire à une direction de référence, celle de l'axe Oz par exemple. On peut le définir également en considérant les permittivité électrique et perméabilité magnétique fonctions de la seule coordonnée $z: \mathcal{E}(z)$ et $\mu(z)$. L'étude de la propagation d'une onde plane, quasi monochromatique, dans un tel milieu, part bien évidemment des équations de MAXWELL. Nous n'en donnerons que les principaux résultats pour lesquels il faut distinguer les ondes TE et TM.

5.3.1-1 La matrice caractéristique

Le champ électromagnétique à l'entrée d'une couche mince homogène s'exprime, sous une forme matricielle, en fonction de ce même champ à la sortie. Si l'on écrit pour les points de Oz les composantes tangentielles des champs électrique et magnétique sous la forme :

$$E = U(z).e^{-i.\omega.t} \qquad \text{et} \qquad H = V(z).e^{-i.\omega.t}$$
 (14)

alors

$$\begin{pmatrix} U(0) \\ V(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} U(z) \\ V(z) \end{pmatrix} = M_{TE} \times \begin{pmatrix} U(z) \\ V(z) \end{pmatrix},$$

 M_{TE} étant la matrice caractéristique de la couche considérée. C'est ainsi que :

 $\begin{pmatrix} U(0) \\ V(0) \end{pmatrix} = M_{STE} \times \begin{pmatrix} U(e_s) \\ V(e_s) \end{pmatrix}$, M_{STE} étant la matrice caractéristique de la couche superficielle de glaçure d'un décor tel que celui qui est schématisé figure 9, et

 $\binom{U(e_s)}{V(e_s)}=M_{CTE} imes \binom{U(e_S+e_C)}{V(e_S+e_C)}, M_{CTE}$ étant la matrice caractéristique de la couche composite. Le champ électromagnétique à la surface de la glaçure s'exprime donc en fonction du champ à la sortie du décor par la relation :

$$\binom{U(0)}{V(0)} = M_{STE} \times M_{CTE} \times \binom{U(e_S + e_C)}{V(e_S + e_C)}$$
 ou encore, la matrice caractéristique de l'ensemble couche superficielle et couche composite est égale à :

La matrice caractéristique d'une lame mince j, d'indice N_j et d'épaisseur uniforme e_j , s'écrit :

$$M_{jTE} = \begin{pmatrix} \cos \Delta \varphi_j & i \frac{\sin \Delta \varphi_j}{Y_j \cdot \cos \theta_j} \\ i \cdot Y_j \cdot \cos \theta_j \cdot \sin \Delta \varphi_j & \cos \Delta \varphi_j \end{pmatrix} \text{ où } \Delta \varphi_j = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot N_j \cdot e_j \cdot \cos \theta_j \text{ et } Y_j = N_j \cdot Y_0$$
 (19),

avec θ_j l'angle donné par la loi de SNELL : $N_1.\sin\theta_1 = ... = N_j.\sin\theta_j$. On remarque que $\Delta\varphi_j$ est égal à la moitié du déphasage introduit par la couche j entre deux rayons émergents transmis. Pour le milieu composite $N_j = N_{ef}$ est complexe, donc $\cos\theta_j = \cos\theta_2$ aussi en général, puisque $N_{ef}.\frac{\omega}{c}.\cos\theta_2 = k_{cz}$ (calculé au paragraphe 5.1.5).

5.3.1-4 L'onde TM

De même que précédemment, la matrice caractéristique du décor s'écrit :

$$M_{DTM} = M_{STM} \times M_{CTM} \tag{20}.$$

Le coefficient de réflexion en amplitude se calcule de la même façon que pour l'onde TE en exprimant la continuité des composantes tangentielles des champs. On arrive au résultat :

$$r_{TM} = \frac{E_{r0}^{p}}{E_{0}} = \frac{Y_{0}(\cos\theta_{3}.m'_{11} + Y_{3}.m'_{12}) - \cos\theta_{i}(\cos\theta_{3}.m'_{21} + Y_{3}.m'_{22})}{Y_{0}(\cos\theta_{3}.m'_{11} + Y_{3}.m'_{12}) + \cos\theta_{i}(\cos\theta_{3}.m'_{21} + Y_{3}.m'_{22})}$$
(21),

 E_0 et E_{r0}^p étant les valeurs algébriques des amplitudes des champs électriques incident $\overline{E_i}^p$ et réfléchi $\overline{E_{r0}}^p$ dans le milieu 0 (air) définies à partir de la représentation conventionnelle des champs de l'onde partielle TM (*cf.* figure 19). Les m'_{kl} sont les éléments de la matrice M_{DTM} .

Le facteur de réflexion : $R_{TM} = |r_{TM}|^2$ et la matrice caractéristique de la couche j :

$$M_{jTM} = \begin{pmatrix} \cos \Delta \varphi_j & -i \frac{\cos \theta_j}{Y_j} . \sin \Delta \varphi_j \\ -i \frac{Y_j}{\cos \theta_i} . \sin \Delta \varphi_j & \cos \Delta \varphi_j \end{pmatrix}$$
(22).

5.3.1-5 L'onde naturelle

En lumière naturelle, le facteur de réflexion spectral est égal à :

$$R = 0.5 \times R_{TE} + 0.5 \times R_{TM}$$
 (23).

5.3.2 Le reflet métallique du BDX 8192

Il est ainsi possible de tracer les courbes de réflectance théoriques représentatives de R en fonction des longueurs d'onde du visible pour différentes incidences (cf. figure 20). Les

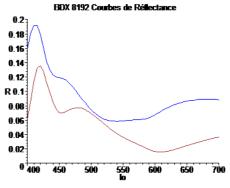


Figure 20. Spectres R = f(lo) où lo est la longueur d'onde en nm, pour les incidences $\pi/3$ en bleu et $\pi/6$ en marron.

caractéristiques du décor utilisées sont, évidemment, celles retenues pour son observation en lumière diffuse (§ 5.2). Les coordonnées trichromatiques associées (0,21-0,24 sous l'incidence $\pi/6$ et 0,27-0,25 sous $\pi/3$) correspondent à des couleurs voisines des couleurs des reflets métalliques observés allant du bleu sous $\pi/6$ au bleu-violet pâle sous $\pi/3$ (cf. figure 18). On retrouve là théoriquement le phénomène d'iridescence lié à l'apparente translation des spectres vers les courtes longueurs d'ondes lorsque l'angle d'incidence augmente et caractéristique de l'effet d'interférence dans les couches minces [8]. Remarquons enfin que l'absorption plasmon, vers 415 nm pour l'argent et 565 nm pour le cuivre, n'est pas visible sur les spectres de réflectance, les minimums correspondants étant cachés par les interférences.

5.4 L'observation du décor au voisinage de la réflexion spéculaire

Pour retrouver théoriquement la couleur et les spectres associés du décor observé en lumière diffuse, couleur due, rappelons-le à l'absorption par les colloïdes métalliques, nous avons procédé à une approximation grossière qui consiste à ne considérer que le trajet « descendant » de la lumière incidente dans les différentes couches du décor. C'est cette lumière qui, renvoyée pour partie par le fond diffusant dans toutes les directions, subit lors de sa « remontée » vers la surface, une nouvelle atténuation avant de constituer la composante incohérente de ce que perçoit l'observateur. Dans la direction spéculaire notamment, cette lumière incohérente s'ajoute à la composante cohérente que nous venons d'étudier. Nous retrouvons ainsi ce que nous avons dénommé « les deux visions d'un lustre » avec la couleur du reflet métallique dans la direction spéculaire et la couleur observée dans les directions diffuses. Mais comment s'effectue la transition entre les deux ?

- V. REILLON [8] montre, après avoir mesuré les spectres au voisinage de la direction spéculaire, que chacun d'entre eux est, en fait, la somme de deux spectres :
- un spectre dont l'allure est caractéristique des mêmes effets d'interférence que ceux observés dans la direction spéculaire;
 - un spectre ayant l'allure de ceux mesurés loin de la direction spéculaire.

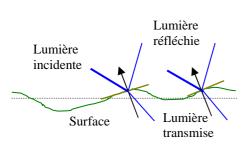


Figure 21. Les rayons réfléchis par les deux facettes de même orientation vont interférer dans une direction voisine de la direction spéculaire.

Il y a donc une transition progressive avec une contribution dominante de la composante cohérente dans une zone angulaire réduite autour de la direction spéculaire avant d'arriver au-delà, dans le diffus lointain, à une contribution exclusive et d'intensité relativement faible de la composante incohérente. Bien entendu, ces variations relatives des parts cohérente et incohérente s'accompagnent de changements de couleurs que l'on peut suivre sur le diagramme de chromaticité.

> Ces effets d'interférences au voisinage de la direction spéculaire s'expliquent par la rugosité de la surface de la glaçure qui se décrit alors comme un

ensemble de facettes. Pour une rugosité faible les facettes possèdent une inclinaison qui reste proche du plan moyen du dioptre 1, ce qui explique que la lumière diffusée par la surface se concentre autour de la direction spéculaire (cf. figure 21). Quant aux interférences, elles sont dues aux ondes réfléchies par les facettes de même inclinaison. Le travail de V. REILLON se poursuit ensuite avec la prise en compte de ces phénomènes de diffusion de surface mais aussi de volume mis en avant pour la couleur du décor en lumière diffuse.

CONCLUSION

Au cours de cette recherche d'un modèle théorique, nous avons été amenés à introduire l'absorption par les plasmons de surface et les interférences des couches minces et à évoquer les diffusions de volume et de surface. Ces approches possibles, qui ne constituent que des solutions partielles ou fragmentaires doivent être intégrées simultanément dans un concept unique. Cette étude peut donc être considérée comme un préalable au « modèle complet » que V. REILLON développe dans sa thèse déjà citée à maintes reprises et qui offre une réponse au problème posé. Elle s'applique à la plupart des lustres anciens dans lesquels, « par chance », les particules colloïdales qui peuvent être assimilées à des particules sphériques de très petites dimensions (rayons compris entre 2-3 et 15-20 nm) sont assez éloignées les unes des autres (fraction volumique métallique inférieure à 0,1) et réparties dans la matrice vitreuse suivant une organisation stratifiée. Un deuxième modèle devra être élaboré pour les lustres espagnols, très différents par leur structure des précédents. Se trouvent ainsi écartés, pour le moment, les lustres qui comportent des nanoparticules de formes compliquées ou agglomérées ou encore en trop grand nombre par unité de volume (fraction volumique supérieure à 0,1). Il faut être aussi conscient de l'approximation importante que constitue la schématisation du décor utilisée car, en réalité, les interfaces ne sont pas toujours bien définies, les épaisseurs des différentes couches variables, les formes et les dimensions des particules irrégulières... même si des ajustements sont toujours possibles.

Nous espérons cependant que tous ces travaux faciliteront la redécouverte des techniques des anciens potiers qui étaient loin d'imaginer qu'ils seraient un jour perçus comme étant les premiers à avoir réalisé la synthèse de nanocristaux répartis en couches.

REMERCIEMENTS

Je remercie Luc DETTWILLER pour sa relecture minutieuse, ses conseils et ses indications, notamment celles relatives à la propagation d'une onde plane dans le milieu composite. Mes remerciements s'adressent également à Philippe SCIAU du CEMES-CNRS de Toulouse et au Professeur Max SCHVOERER du CRPAA de Bordeaux qui m'ont fourni quelques unes des données nécessaires à la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] TERRIEN C., « Approche théorique de la coloration du verre rubis à l'or ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, mars 2008, vol. **102**, n° 902, p. 317-336.
- [2] TERRIEN C., « Une « enquête » sur les couleurs de la coupe de Lycurgus ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, décembre 2008, vol. **102**, n° 909, p. 1383-1402.
- [3] Encyclopédie Universalis.
- [4] BERNUS-TAYLOR M., « Brève histoire de la céramique lustrée dans le monde islamique ». *La Lettre SFECO*, 2004, n° 9, p. 5-21.
- [5] COLOMBAN P., « Secrets retrouvés du lustre abbasside ». *Revue Céramique & Verre*, 2004, n° 139, p. 13-19.
- [6] DECTOT X., DÉLÉRY C., JUVIN C., MAKARIOU S. et MIROUDOT D., *Reflets d'or*. *D'Orient en Occident, la céramique lustrée, IX^e XV^e siècle. Cat. exp.* Paris : Musée de Cluny musée national du Moyen Âge, 2008.

- [7] CHABANNE D., AUCOUTURIER M., BOUQUILLON A., DARQUE-CERETTI E., « Les céramiques à décor de lustre métallique, un traitement de surface nanométrique traditionnel. Connaissance des productions islamiques depuis le IX^e siècle jusqu'à la Renaissance ». *Matériaux 2006*, Dijon, 2006.
- [8] REILLON V., Caractérisation et modélisation des propriétés optiques et colorimétriques des céramiques lustrées. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- Téléchargeable gratuitement sur le serveur TEL (thèses en ligne) : http://tel.archives-ouvertes.fr puis Rechercher : Vincent Reillon, auteur.
- [9] GIRARD S., « Alan Caiger-Smith. Le défi du lustre ». Revue Céramique & Verre, 2008, n° 161, p. 26-31.
- [10] DECK T., La Faïence. Paris: Maison Quantin, 1887.
- [11] DERAM V., Décor doré à base d'organométalliques sur verre. Formation et durabilité. Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, 2005.
- [12] BABONNEAU D., *Dispersion dans les solides*, chap. 25 dans *Les nanosciences*, tome 2, *Nanomatériaux et nanochimie*, sous la direction de LAHMANI M., BRÉCHIGNAC C., HOUDY P., Belin, Paris, 2006.
- [13] COLOMBAN P., « Le Lustre Métallique ». La Lettre SFECO, 2003, n° 7, p. 9-14.
- [14] PÉREZ-ARANTEGUI J., MOLERA J., LARREA A., PRADELL T., VENDRELL-SAZ M., BORGIA I., BRUNETTI B., CARIATI F., FERMO P., MELLINI M., SGAMELLOTTI A., VITI C., « Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Thin Metallic Film ». *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84, 2, p. 442-446.
- [15] BOBIN O., Propriétés optiques de nanoparticules de cuivre et d'argent dans des matrices silicatées. Thèse de doctorat, Université Michel de Montaigne de Bordeaux 3, 2001.
- [16] CHABANNE D., Le décor de lustre métallique des céramiques glaçurées (IXème-XVIIème siècles). Matériaux, couleurs et techniques. Thèse de doctorat, Université Michel de Montaigne de Bordeaux 3, 2005.
- [17] HELARY D., Étude de couches dorées sur matières vitreuses. Application aux tesselles à feuille d'or et aux céramiques glaçurées à décors de lustres dorés. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [18] MIRGUET C., FREDRICKX P., SCIAU P., COLOMBAN P., « Origin of the self-organisation of Cu°/Ag° nanoparticles in ancient lustre pottery. A TEM study ». *Phase Transitions*, 2008, 81, 2, p.253-266.
- [19] SCIAU P., SALLES P., ROUCAU C., MEHTA A., BENASSAYAG G., « Applications of focused ion beam for preparation of specimens of ancient ceramics for electron microscopy and synchrotron X-ray studies ». *Micron*, 2009, 40, 597-604.
- [20] SCIAU P., MIRGUET C., ROUCAU C., CHABANNE D., SCHVOERER M., « Double nanoparticle layer in a 12th century lustreware decoration: Accident or technological mastery? » *Journal of Nano Research*, 2009, Cultural Hertitage Special Issue.
- [21] WEYL W. A., Coloured glasses, The Society of Glass Technology, Sheffield, 1954.
- [22] BOBIN O., SCHVOERER M., MIANE J.-L., FABRE J.-F., LABRUGÈRE C., LAHAYE M., GUETTE A., « The metallic lustre of glazed ceramics interpretation of the in-scattered-light optical properties. One theoretical approach ». *Proceedings of the 6th European Meeting on ancient Ceramics*, 2001.
- [23] BOBIN O., SCHVOERER M., MIANE J.-L., FABRE J.-F., « Coloured metallic shine associated to lustre decoration of glazed ceramics : a theoretical analysis of the optical properties ». *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 332, 28-34.
- [24] REILLON V., BERTHIER S., « Modelization of the optical and colorimetric properties of lustred ceramics ». *Appl. Phys. A*, 2006, 83, 257-265.

- [25] BERTHIER S., PADELETTI G., FERMO P., BOUQUILLON A., AUCOUTURIER M., CHARRON E., REILLON V., « Lusters of renaissance pottery: Experimental and theoretical optical properties using inhomogeneous theories ». *Appl. Phys. A*, 2006, 83, 573-579.
- [26] SIMONOT L., Étude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2002.
- [27] BOHREN C. F. et HUFFMAN D. R., Absorption and Scattering of Light by Small Particles, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [28] VALLÉE F., *Propriétés optiques des nanoparticules métalliques*, chap. 7 dans *Les nanosciences*, tome 2, *Nanomatériaux et nanochimie*, sous la direction de LAHMANI M., BRÉCHIGNAC C., HOUDY P., Belin, Paris, 2006.
- [29] PALIK E. D., *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, San Diego, USA, 1998.
- [30] BERTHIER S., Optique des milieux composites, Polytechnica, Paris, 1993.
- [31] PÉREZ-ARANTEGUI J., LARREA A., MOLERA J., PRADELL T., VENDRELL-SAZ M., « Some aspects of the characterization of decorations on ceramic glazes ». *Appl. Phys. A*, 2004, 79, 235-239.
- [32] MAXWELL GARNETT J. C., « Colours in metal glasses and in metallic films ». *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 1904, 203, 385.
- [33] ELIAS M. et LAFAIT J., *La couleur. Lumière, vision et matériaux*, chap. 9, Belin, Paris, 2006.
- [34] NIKLASSON G. A., GRANQVIST C. G., « Optical properties and solar selectivity of coevaporated Co-Al₂O₃ composite films ». *J. Appl. Phys.*, 1984, 55, 3382.
- [35] BRUHAT G., Cours de Physique Générale. Optique. Éditions MASSON, Paris, 1965.
- [36] ABELÈS F., Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces. Thèse de doctorat, Université de Paris, 1950.
- [37] BORN M. et WOLF E., *Principles of Optics*. Pergamon Press, Oxford, 1975.