



HAL
open science

Caractérisation et modélisation des propriétés optiques et colorimétriques des céramiques lustrées

Vincent Reillon

► **To cite this version:**

Vincent Reillon. Caractérisation et modélisation des propriétés optiques et colorimétriques des céramiques lustrées. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT: . tel-00374766

HAL Id: tel-00374766

<https://theses.hal.science/tel-00374766>

Submitted on 9 Apr 2009

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique de la particule au solide, modèles et expériences

Présentée par :

Vincent REILLON

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR de l' UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

**Caractérisation et modélisation des
propriétés optiques et colorimétriques des
céramiques lustrées**

Soutenue le 24 octobre 2008 devant le jury composé de :

Serge BERTHIER	Invité
Rémi CARMINATI	Examineur
Anne-Marie CAZABAT	Présidente
Carole DEUMIÉ	Rapporteur
Jacques LAFAIT	Directeur
Michel MENU	Co-directeur
Giuseppina PADELETTI	Examinatrice
Josefina PEREZ ARANTEGUI	Rapporteur

Remerciements

Je tenais à remercier tout d'abord Michel Menu, Serge Berthier et Jacques Lafait de m'avoir fait confiance en me proposant de mener à bien ce projet de recherche. Leur soutien et leurs conseils m'ont été précieux pendant ces trois années. Je les remercie pour m'avoir ouvert le chemin passionnant de l'étude de la couleur. J'espère qu'ils trouveront dans ces pages un résultat à la hauteur de leurs attentes.

C'est au sein de l'Institut des NanoSciences de Paris que ce travail a été réalisé. Je remercie sa directrice Claudine Noguera ainsi que tout le personnel de l'institut pour leur accueil.

Je remercie Carole Deumié et Josefina Perez Arantegui d'avoir accepté de rapporter sur ce manuscrit, ainsi que Guiseppina Padeletti, Anne-Marie Cazabat et Rémi Carminati d'avoir accepté de juger ce travail.

La recherche n'est pas une entreprise solitaire. Le travail présenté dans les pages qui vont suivre n'aurait pu aboutir sans le concours de nombreuses personnes dont les conseils, l'aide et les compétences m'ont été précieux.

Je tiens à remercier les conservatrices du département des Arts de l'Islam du Musée du Louvre et notamment Sophie Makariou et Delphine Miroudot pour leur aide précieuse pour la sélection et le transfert des échantillons. J'exprime la même gratitude envers Lucia Burgio, Mariam Rosser-Owen et Elisa Sani qui m'ont accueilli au Victoria & Albert Museum de Londres et qui m'ont donné carte blanche pour fouiller dans leurs tiroirs à la recherche des plus beaux échantillons.

Je remercie aussi Marc Aucouturier et Delhia Chabanne pour les mesures de structure ainsi que Alan Caiger Smith et Giampietro Rampini pour m'avoir fait partager leur expérience de céramistes créateurs de lustres.

Ce travail a bénéficié de l'aide technique de Mélanie, Michelle, Stéphane et Sébastien. Qu'ils soient ici remerciés pour leur disponibilité.

Eric, merci pour toute ton aide et ta disponibilité ainsi que pour ta patience pour toutes les fois où j'ai eu de légers "accidents de gonio". Merci aussi pour avoir bravé avec moi une Manche déchaînée !

Je salue aussi la communauté des doctorants de Boucicaut : Serge, Gaël, Romain, Céline, Caroline, Judith, Yannick, Olivier et tout particulièrement Julie et Clémence pour ces trois années ensemble et ce mémorable tour d'Australie.

Je ne pouvais terminer cette partie sans remercier infiniment Christine. Pour ses compétences et son aide inestimable pour mon travail de recherche d'une part. Mais aussi, entre autres, pour nos conversations passionnantes sur Pierre Bellemare, RB ou Top Mod, pour tous ces bons souvenirs de conférences et pour les willy wallers.

Trois années de thèse, ce ne sont pas seulement trois années de travail de recherche. J'ai eu le plaisir de pouvoir exercer le métier d'enseignant. Je garderais un excellent souvenir de cette expérience. Je remercie Odile, Bernard, Laurent et Romain pour leur aide.

Au-delà de mes activités professionnelles, mon temps libre se trouva aussi bien occupé. Il y a deux ans, je décidais de me lancer dans l'obtention du Magistère "Science et société" du CNAM. J'ai eu la chance et le plaisir d'y recevoir l'excellent enseignement de Girolamo Ramunni et Loïc Petitgirard en histoire et philosophie des sciences et d'apprendre avec eux le dur métier de médiateur scientifique. J'ai aussi une pensée pour les cours passionnants de politique scientifique de Rémi Barré. Je fais un clin d'oeil à mes compagnons de cours pour tous ces week-end bien chargés : Delphine, Estelle, Grégory, Aurélien, Nora, Alain, Emmanuel, Olivier, Audrey et Fabrice avec une dédicace spéciale pour Noémie.

Et puis il y a trois ans nous faisons naître Doc'Up, l'association des doctorants des ED rattachées à l'UPMC. Depuis, que de soirs passés en réunion, de mails échangés, de dossiers de partenariats rédigés ! Mais après tous ces efforts, la satisfaction d'avoir mené à bien nombre de projets : tables rondes, gala, festival de courts métrages, pot de docs, petit dej... Et encore tellement de projets à venir ! Alors merci à tous les docupiens pour ces trois dernières années : Sébastien, Anne-Laure, Matthieu, Amandine, Boris, Coralie, Aurélie, Elli, Mélina, Ange, Guillaume, Louis-Emmanuel, Anne, Cyril, Olivier, Rym, Sigrid, Mathilde, Lynda, Laurent, Hugues, Isabelle, Constance, Xavier et tous les autres.

Doc'Up vaincra !

Au travers Doc'Up, j'ai eu l'occasion de défendre les intérêts des doctorants et de m'impliquer dans la Confédération des Jeunes Chercheurs. Je salue donc l'excellence : Maïwenn, Hélène, Morgane, Geoffroy, Alban, Sylvain, Simon et tous les autres.

Enfin, je profite de l'occasion pour saluer tous mes amis. Matthieu qui est là depuis 15 ans maintenant (ça ne nous rajeunit pas dis donc!). Ceux qui sont là quotidiennement et particulièrement Hélène, Nathalie, Florent, Priscilla, Violaine, Claire, Nathalie, Grégoire, Pierre-Yves et Matias. Ceux avec qui j'ai tant partagé en Finlande et que j'aimerais voir plus souvent : Sina, Jon, Anna, Thomas et Yoly. Et puis tous ceux que je n'ai pas cités mais auxquels je pense.

Je remercie ma grande famille : grands-parents, oncles et tantes, cousins et cousines pour tous les bons moments que nous passons tous ensemble et qui comptent tellement pour moi, avec une pensée toute particulière pour mon grand frère Sylvain et ma petite soeur Marie.

Pour finir je voulais profondément remercier mes parents. Pour la pleine liberté qu'ils m'ont donnée pour choisir ma voie. Pour leur soutien permanent et leur confiance alors que je décidais de partir pour Nantes, Paris ou Oulu. Pour tous les sacrifices auxquels ils ont consenti pour assurer mon éducation et ma réussite. Ce travail est aussi le résultat de tous leurs efforts et il leur est dédié.

*A mes parents,
pour leur soutien
pendant toutes ces années*

Table des matières

Introduction	1
1 Le lustre	5
1.1 L'histoire du lustre	6
1.1.1 Les origines	6
1.1.2 Le lustre égyptien de l'époque Fatimide	7
1.1.3 Le lustre persan	9
1.1.4 Le lustre Maure et Hispano-mauresque	12
1.1.5 Le lustre italien de Deruta et Gubbio	15
1.2 La méthode de fabrication	17
1.3 Les recherches actuelles	19
1.3.1 Composition	20
1.3.2 La formation de la couche de lustre	20
1.3.3 Structure de la couche de lustre	21
1.3.4 Propriétés optiques	23
1.4 Conclusion	25
Bibliographie	27
2 Les propriétés colorimétriques des lustres	31
2.1 La couleur	31
2.1.1 Le ciel n'est pas bleu	31
2.1.2 De la lumière à la couleur	33
2.1.3 Mesurer la couleur	39
2.1.4 Les abus de langage	43
2.2 Les instruments de mesure	45
2.2.1 La sphère intégrante	45
2.2.2 Le goniospectrophotomètre	48
2.3 Les lustres et leurs couleurs	54
2.3.1 La variation spéculaire/diffus	54
2.3.2 Les effets d'iridescence	58
2.3.3 Bilan sur les effets colorés des lustres	61

Bibliographie	65
3 Une première approche	67
3.1 La lumière comme une onde électromagnétique	68
3.1.1 Les équations de Maxwell	68
3.1.2 L'onde, le milieu 1 et le milieu 2	71
3.2 La prise en compte des effets d'interférence	72
3.2.1 La lumière dans une structure multicouche	72
3.2.2 Un modèle de récurrence	74
3.2.3 Les matrices d'Abelès	77
3.2.4 Exemples	78
3.3 Les propriétés optiques d'un milieu composite	79
3.3.1 Le modèle de Drude	79
3.3.2 Les milieux effectifs	83
3.4 Créer des structures de lustre	90
3.4.1 La co-pulvérisation cathodique	90
3.4.2 Les échantillons réalisés	90
3.4.3 Mesures et comparaisons	93
3.5 Comparaison entre mesures sur les lustres et simulations	95
3.5.1 Estimer les paramètres	95
3.5.2 Essais de simulation	97
3.6 Conclusion	99
Bibliographie	101
4 Une nouvelle voie	103
4.1 Des mesures autour de la direction spéculaire	103
4.1.1 Un premier essai	103
4.1.2 Autres exemples	110
4.2 Interpréter les mesures	117
4.2.1 Le diffus lointain	117
4.2.2 Près du spéculaire	119
4.2.3 Vers un nouveau modèle	120
4.3 Caractériser la rugosité de surface	121
4.3.1 Mesurer la rugosité	121
4.3.2 Les paramètres caractéristiques	123
4.3.3 Analyse des mesures sur les lustres	126
Bibliographie	128
5 Un modèle complet	131
5.1 La composante cohérente	132
5.1.1 Un modèle simple	132

5.1.2	La rugosité de surface	135
5.1.3	Les effets d'interférence	155
5.1.4	Validation du modèle	161
5.2	La composante incohérente	165
5.2.1	Simplifier le problème	165
5.2.2	Le coefficient de réflexion du fond diffusant	168
5.2.3	Le spectre diffus	169
5.2.4	Validation du modèle	170
	Bibliographie	176
6	Comparaison entre mesures et simulations	179
6.1	Deux exemples de simulations	179
6.1.1	L'échantillon MAOS 657	179
6.1.2	L'échantillon 1583-1897	183
6.2	Les limites du modèle	190
6.2.1	La discrétisation de l'espace	190
6.2.2	Les différences d'intensité	192
6.3	Conclusion	195
7	Une étude colorimétrique des lustres	199
7.1	Les échantillons analysés	199
7.2	Mesures de couleurs	200
7.2.1	La couleur dans le diffus lointain	200
7.2.2	La couleur dans la direction spéculaire	202
7.3	Le bilan sur les paramètres	207
7.4	Le savoir-faire	208
7.4.1	Les origines	208
7.4.2	Les premières productions	209
7.4.3	Une évolution marquée	210
7.4.4	Les productions récentes	212
7.5	Conclusion	214
	Conclusion	217
	A Liste des échantillons analysés	221
	B L'analyse RBS	227
	Bibliographie	229
	C Calcul des coefficients de transmission bidirectionnelle	231

Introduction

There's plenty of room at the bottom.

RICHARD FEYNMAN, 29 décembre 1959

Nanotechnologie. Le mot est lâché, la révolution est lancée. Les étonnantes propriétés de la matière à l'échelle du milliardième de mètre font naître les plus grands espoirs et le nanomonde s'annonce déjà comme l'Eldorado de la science de ce début de XXI^e siècle.

Les nanotechnologies s'invitent à la table de toutes les sciences : l'électronique, l'optique et la photonique, la science des matériaux, la chimie des surfaces, l'étude des catalyses ou encore la médecine et les biotechnologies. Elles ont même déjà commencé à conquérir notre quotidien : cosmétiques et crèmes solaires, alimentation, téléphones portables et autres ordinateurs, puces en tout genre... Ainsi, le site internet du Projet sur les nanotechnologies émergentes¹ recense plus de 500 produits courants à base de nanotechnologies vendus dans le monde.

Bien que cette nouvelle révolution se dessine depuis quelques années, les hommes n'ont pas attendu le discours de Richard Feynman pour fabriquer des matériaux nanostructurés. Les nanosciences n'échappent pas à la règle qui veut que la technique précède bien souvent la science, et l'utilisation pratique, la compréhension des phénomènes.

De façon anecdotique, l'homme produit des matériaux nanostructurés depuis qu'il a appris à maîtriser le feu. En effet, les processus de combustion ayant lieu dans n'importe quel feu de camp provoquent la synthèse de fullerènes ou de nanotubes de carbone.

Mais c'est dans un but artistique, pour la production de couleurs, que la synthèse intentionnelle — et non consciente — de nanoparticules commence. Il existe des exemples de verres colorés antiques incluant des nanoparticules de métaux nobles. La célèbre coupe de Lycurgus (IV^e siècle — British Museum), qui change

¹<http://www.nanotechproject.org>

de couleur selon qu'elle est éclairé de l'intérieur ou de l'extérieur, en est un exemple. Les propriétés colorimétriques de cette coupe illustrent parfaitement le fait que, bien avant que l'homme ne puisse commencer à entrevoir l'immense potentiel des nanostructures, la couleur est la première raison d'être des nanotechnologies.

Les objets sur lesquels porte cette étude, les céramiques lustrées, présentent une avancée encore plus spectaculaire dans la production de nanostructures. Non seulement la réalisation du décor de lustre entraîne la synthèse de nanoparticules mais elle exige, en plus, l'organisation de ces particules sous forme de couches dont l'épaisseur n'est que de quelques centaines de nanomètres.

Les potiers irakiens étaient donc en mesure, dès la fin du VIII^e siècle, de produire les structures sur lesquels les scientifiques d'aujourd'hui concentrent leur attention.

Au travers de l'histoire de ces objets et du bilan des études réalisées jusqu'à présent, nous allons commencer par définir la feuille de route de ce travail. Il s'agit tout d'abord de caractériser les propriétés optiques des lustres. Une première approche théorique de ces propriétés optiques nous conduit à mettre en place un modèle ayant pour but de reproduire les effets observés. Mais les limites de ce premier modèle nous imposent alors d'approfondir les mesures optiques afin de tracer une nouvelle voie théorique. Un modèle complet est alors mis en place. Il permet de reproduire les effets mesurés de manière plus satisfaisante. Enfin, l'étude colorimétrique de nombreux échantillons nous conduit à retracer l'histoire de la technique du lustre du point de vue de la couleur.

Mais pour l'instant, faisons un bref retour dans le passé, au VIII^e siècle. Alors que Shéhérazade sauve par 1001 fois sa tête en racontant des histoires extraordinaires, une révolution artistique faisant usage des nanotechnologies se prépare dans les fours des potiers irakiens...

Chapitre 1

Le lustre

*Our own age is surfeited with colours and emblems,
commercial logos, advertisements, and so forth,
and it is easy to miss the importance of symbols
in the work of earlier times.*

ALAN CAIGER-SMITH

Hârûn ouvrit le four. Il ne savait pas ce qu'il allait découvrir car les pièces qu'il y avait placées avaient disparu dans une épaisse fumée noire quelques heures auparavant. Il ne savait pas non plus que son geste allait être reproduit pendant plus de 1200 ans par des générations de potiers tout autour du bassin méditerranéen et même sur des terres dont il ne pouvait encore soupçonner l'existence. Il ne savait pas qu'il venait d'inaugurer un procédé, jugé le moins contrôlable dans le domaine de la céramique mais amené à produire des objets parmi les plus recherchés au Moyen-Age et à la Renaissance dans toutes les cours européennes. Il ne savait pas grand chose et n'était sûr de rien...

Une poterie, recouverte d'une croûte noire, sortit de l'obscurité. "C'est raté" pensa Hârûn jetant l'objet comme pour évacuer par son geste le sentiment de déception qui l'envahissait à la suite de cet échec. Alors qu'il restait là à regarder les morceaux de son oeuvre jonchant le sol, un éclat de lumière attira son attention. A l'endroit où il avait posé son pouce, il avait retiré la couche noirâtre qui recouvrait la poterie. S'agenouillant, il ramassa le morceau et le frotta sur ses vêtements usant de sa salive pour le nettoyer. Quand il eut fini, il ne pouvait en croire ses yeux. La poterie, ce bloc d'argile cuit, brillait comme une pièce de monnaie. Lui, simple potier, avait transformé de la terre en métal. Il n'avait qu'une idée en tête : recommencer et maîtriser ce nouveau pouvoir. Comment avait-il fait ? Il ne savait toujours pas exactement mais il était à présent sûr d'une chose : les clients n'allaient pas manquer...

1.1 L'histoire du lustre

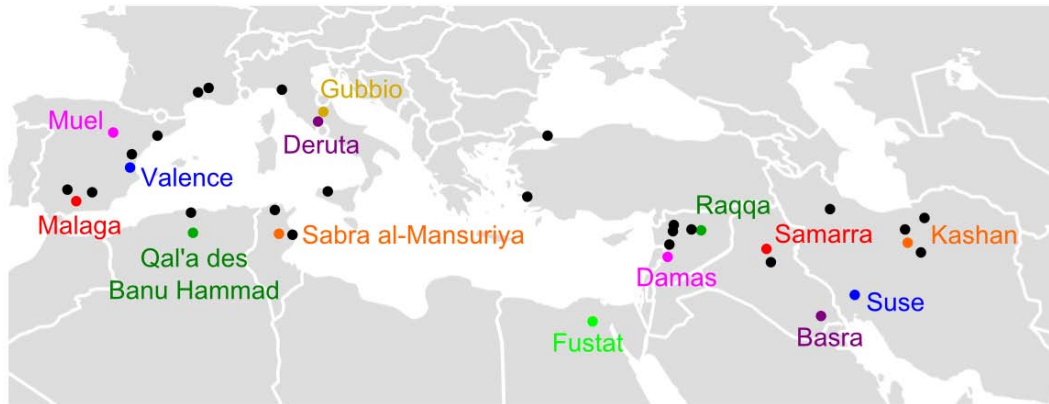


FIG. 1.1 – Le lustre dans le bassin méditerranéen : les principaux centres de production sont en couleur, les points noirs représentent des lieux de découverte [1]

L'ensemble du texte de cette partie s'appuie largement sur le livre d'Alan Caiger-Smith [2].

1.1.1 Les origines

Hârûn dont nous avons fait la connaissance dans l'introduction vivait à la fin du VIII^e ou au début du IX^e siècle à Bagdad, qui avait été fondée en 762 lorsque la dynastie des Abbassides avait remplacé celle des Omeyyades. C'est donc sous ce nouveau califat que la technique du lustre est apparue avant de se répandre. Quand on connaît le processus de fabrication du lustre, qui sera détaillé plus loin mais qui consiste en une opération de cuisson supplémentaire en atmosphère réductrice, on peut se demander comment l'idée de cette cuisson, à la base de l'obtention du lustre, est apparue.

Il semble qu'il faille aller chercher la réponse en Egypte où le travail du verre s'était développé et où celui-ci était coloré à l'aide d'argent ou de cuivre dès le IV^e siècle. Cette technique de décoration consistait à appliquer des composés d'argent ou de cuivre sur le verre et à opérer une nouvelle cuisson pendant laquelle les composés étaient réduits par manque d'oxygène dans le four. De telles décorations sur verre sont attestées à Basra, en Irak, au IX^e siècle. Les techniques de poteries et de verreries nécessitant des méthodes similaires de fabrication, il ne semble pas improbable que le lustre ait été inspiré du travail du verre.

Le deuxième point important pour l'obtention de céramiques lustrées, est le développement à la même époque de glaçures blanches pour recouvrir les poteries, sans doute inspirées, elles, de la porcelaine chinoise.

FIG. 1.2 – Coupelle, Irak, Samarra (?), IX^e siècle

La majorité des lustres primitifs viennent de Samarra, une cité située à environ 150 km au nord de Bagdad. La ville de Suse, sous influence abbasside, est aussi une des villes d'où la technique peut être originaire. Les objets de cette époque présentent une importante polychromie qui semble traduire une large recherche de procédés de cuisson ou de mélange lustrant. Cependant, l'intérêt de la réduction semble avoir été vite compris ce qui se traduit par une évolution de la technique.

Parmi toutes les couleurs (vert, rose, rouge, marron...) que les potiers ont pu obtenir à l'origine, un effet visuel particulier a attiré leur attention : le doré. Après cette découverte, la production de l'éclat doré fut de toute première importance.

Basés sur des décorations géométriques, le lustre devint ensuite figuratif : musiciens, danseurs, oiseaux, gazelles... Au-delà de leur aspect, des connotations de chance et de bonne fortune étaient attribuées à ces objets, leur aspect visuel semblant rendre les personnages et animaux vivants aux yeux de leurs créateurs.

1.1.2 Le lustre égyptien de l'époque Fatimide

Au cours du X^e siècle, les Tunilides, en Egypte, essayèrent de rivaliser culturellement avec leurs voisins Abbassides. Ainsi, la production de lustre commença, se conformant à la tradition du lustre irakien.

En 972, l'Egypte fut conquise par les Fatimides, venant des territoires de l'ouest, c'est-à-dire du Maghreb. Ceux-ci fondèrent une nouvelle capitale, Le Caire, non loin de Fustat, une cité de potiers. Ils inaugurèrent un grand changement culturel, notamment par le climat de tolérance religieuse instauré. La production de lustre

FIG. 1.3 – Plat au porte-étandard, Irak, X^e siècle

fatimide révèle une importante hétérogénéité dans les matériaux utilisés et le style des décorations, reflétant ce nouvel âge culturel, et signifiant que plusieurs potiers travaillaient de manière indépendante. La qualité de l'argile utilisée pour réaliser les poteries était inférieure à celle utilisée en Irak.

Au début de la production, l'éventail des couleurs solaires-dorées était de première importance. Les glaçures n'étaient pas forcément blanches comme précédemment mais pouvaient être teintées de vert, turquoise ou bleu-ciel. Puis au milieu du XI^e siècle, de nouvelles couleurs de lustre, orange et rouge-doré, apparurent pour compléter l'aspect vivant des images.

Le lustre occupait une place prédominante dans l'activité des potiers égyptiens car il semble représenter à cette époque jusqu'à 90% de la production de poteries. Cependant, son usage restait cantonné aux festivités. Son succès peut être relié alors à l'image de chance, attachée au lustre tout au long de son histoire à tous les niveaux de la société, et au fait que la population de Fustat et du Caire, de par le contexte socio-culturel de l'époque, était très encline aux croyances astrologiques et magiques.

Les illustrations lustrées représentent des musiciens ou des animaux, porteurs de joie ou chance, et transmettent des salutations ou des messages de paix. Leur but est de commémorer la grandeur et le style de vie des dirigeants. A cette époque, une grande importance était donnée à ces représentations non pour leur aspect décoratif mais pour tout le sens imagé qu'elles véhiculaient comme les idées de pouvoir, de vitalité ou de l'habileté du sujet représenté. De plus, la présence de nombreuses imitations vulgaires - dans le sens premier du terme : en direction du



FIG. 1.4 – Plat à la luthiste, Egypte, fin X^e - début du XI^e siècle

peuple - démontre aussi l'intérêt important de ces objets dans toutes les couches de la société.

Après l'incendie qui détruisit le quartier des potiers de Fustat en 1169, certains artisans migrèrent en Syrie qui se trouvait être aussi connectée à la Perse, grande productrice de lustre comme il le sera présenté ensuite. Cependant, le lustre syrien ne présentait qu'une petite partie de la production de céramiques. Une production plus grande semble aussi avoir été influencée par le lustre égyptien à ses débuts : la production perse.

1.1.3 Le lustre persan

En 1065, Tughril Beg fut proclamé sultan de Bagdad, inaugurant ainsi le règne des Seljukides sur toute la Mésopotamie. La production de lustres commença au milieu du XII^e siècle et connut son apogée au début du XIII^e siècle. Les invasions Mongoles entre 1224 et 1250 interrompirent la production mais la technique ne fut cependant pas perdue et reprit, dans un autre style, sous la dynastie des Il-Khanids entre 1260 et 1340.

Les premiers exemples de lustres persans laissent penser que la technique fut introduite par des potiers égyptiens expérimentés. Le lustre Seljukide est caractérisé par l'union entre une technique du lustre maîtrisée et l'utilisation de poteries blanches, fabriquées à partir d'un mélange de quartz et d'argile blanche. A l'époque, l'argent était devenu une denrée très précieuse et le lustre, de par ses re-

flets métalliques, présentait une bonne alternative économique à des plats en métal massif. Afin de remplacer les objets métalliques, les poteries lustrées en adoptèrent les formes. Kashan est un des seuls sites attestés de production de lustre en Iran. Trois types de lustres coexistent dans cette production locale :

- le lustre monumental hérité du lustre égyptien
- le lustre miniature, inspiré des enluminures
- les *minai*, émaux polychromes



FIG. 1.5 – Carreaux de revêtement, Iran, XIII^e - XIV^e siècle

Le lustre de style monumental luit plus qu'il ne brille et prend des teintes rouge-orangée, marron, jaune ou verdâtre. Le dessin délicat et rythmé en constitue la première étape puis les différentes zones sont remplies de mélange lustrant. Le style miniature, en réaction au style monumental, nécessite plus de délicatesse dans l'exécution, le besoin d'un contraste plus fort et de plus de brillance entraînant sans doute une hausse de la température de cuisson. Une nette progression de la technique semble avoir eu lieu autour de 1200, vers plus de brillance, d'iridescence et une couleur plus soutenue.

Encore une fois, dans les thèmes abordés, l'association entre les dirigeants, le soleil et l'aspect doré de la réflexion du lustre commémore la grandeur de ces derniers. Le lustre est aussi un support pour des messages privés, des expressions d'amour ou de loyauté, alors que les poteries sont rarement recouvertes d'inscriptions, marquant une nouvelle fois la singularité du lustre. En plus des poteries, des carreaux de revêtement sont produits et lustrés, décorés par des scènes de cour. Ces carreaux embellissent les palais, les mosquées et les tombes.

La figure humaine reste au centre de la décoration. Alors qu'en Europe occidentale, à la même période, les princes et rois usent du portrait, les figures des lustres ne sont pas individualisées et ont pour but de mettre en valeur la vie de la cour plus que celle des individus. Ainsi, le lustre évoque le pouvoir du soleil comme source de vie, pouvoir auquel la cour cherche à s'identifier.

En ce qui concerne son aspect, le lustre persan est toujours monochrome. Les variations de couleur sont le résultat des différentes mixtures ou glaçures utilisées et d'une variation des conditions de cuisson, et non une volonté d'originalité ou d'innovation.



FIG. 1.6 – Bouteille, aiguière et vase, Iran, XII^e - XIII^e siècle

Après l'invasion de la Perse par les Mongols en 1224, la production connaît un certain ralentissement et une certaine évolution dans les représentations pour refléter les goûts des nouveaux souverains. Les représentations perdent en lyrisme, la figure humaine a une importance considérablement réduite. Les dessins mêlant plantes et animaux présentent une disposition géométrique. Il semble que ces dessins aient été inspirés aux potiers par ceux présents sur les riches textiles en soie. Le lustre devint alors un objet essentiellement décoratif et toute signification métaphysique disparaît.

Le lustre sert alors d'accompagnement, pour relever un dessin, le souligner. Les glaçures sur lesquelles il est apposé sont la plupart du temps recouvertes d'une peinture bleue ou verte.

A partir de 1300, les poteries lustrées sont passées de mode et seule la production de carreaux persiste jusqu'au alentours de 1340. La production disparaît alors

en Perse. Elle ne reprendra qu'au XVI^e siècle.

1.1.4 Le lustre Maure et Hispano-mauresque

Le sud de l'Espagne fut conquis entre 711 et 714 par l'armée de Tariq-ibn-Zaid. L'Andalousie resta sous domination musulmane jusqu'à la fin du XV^e siècle lorsque le dernier roi de la dynastie des Nasrides, contrôlant le royaume Maure de Grenade et installée depuis la fin du XIII^e siècle, capitule devant les rois catholiques en 1492.

Il se peut que les premiers lustres espagnols aient été fabriqués dès le XI^e siècle mais il semble qu'il faille attendre le XIII^e siècle pour s'assurer d'une production bien établie. Malaga est le premier centre important de production et, bien que les potiers qui introduisirent la technique du lustre à Malaga ne furent pas les premiers à fabriquer des lustres espagnols, ils furent les premiers à y établir une tradition durable. La technique du lustre peut avoir été lentement introduite en Espagne par des potiers de Fustat suivant une diffusion progressive via la Sicile, la Tunisie ou Majorque durant le XIII^e siècle.



FIG. 1.7 – Plat à décor rayonnant, Espagne, Malaga, XIV^e siècle

Le lustre nasride fut d'abord produit pour la noblesse mais il devint vite un objet de commerce. En atteste la commande effectuée par Eléonore de Castille, reine d'Angleterre en 1289. Les dessins des lustres nasrides sont très codifiés, les symboles sacrés ou magiques ne pouvant naître de la fantaisie personnelle. Il existe en plus une horreur du vide qui rend les compositions parfois chargées. Les couleurs principales sont le bleu, appliqué comme pigment sur la glaçure, et le lustre

ambré-doré. Le plus bel exemple du lustre nasride est sans doute celui des vases monumentaux de l'Alhambra dont huit ont survécu au temps. L'influence chrétienne se traduit dans la production de la fin du XIV^e siècle de par la présence de figures humaines. Enfin, la production Maure s'éteint aux alentours de 1450.

En Espagne, Malaga ne fut pas le seul lieu de production du lustre. A Manises, non loin de Valences, la production d'*obra de Màlequa*, le nom donné au lustre, est reconnue en 1342. Cependant, celle-ci n'y est confirmée comme permanente que vers la fin du XIV^e siècle. En 1362, on note la commande de carreaux à destination du Palais des Papes d'Avignon.

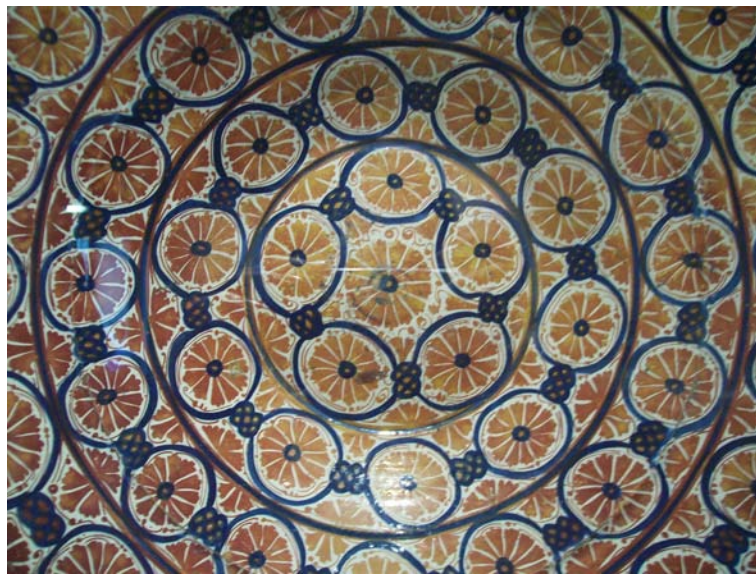


FIG. 1.8 – Plat à décor d'oranges, Espagne, Manises, XV^e siècle

La majorité de la production était l'oeuvre d'artisans maures venus de l'Andalousie pour s'installer dans les royaumes chrétiens plus prospères. Ce déménagement ne fut sans doute pas sans conséquences pour ces musulmans mais dès 1420, le lustre devint un objet très recherché non seulement en Espagne mais aussi en France et en Italie, témoignant des qualités de ces potiers mais surtout de l'efficacité des intermédiaires entre les Grands et les artisans. Parmi ceux-ci, on peut mentionner la famille Byul, à qui la reine d'Espagne Marie d'Aragon, femme d'Alfonse V, s'adresse en 1454 pour une commande de vaisselle lustrée.

Au milieu du XV^e siècle, un large commerce de lustres est établi avec la France, l'Italie et les Pays-Bas, qu'il s'agisse de céramiques ou de carreaux pouvant recouvrir sols, murs et plafonds. Une nouvelle fois, de nombreuses connotations accompagnent ces objets, notamment religieuses à cette époque. Au niveau de la

décoration, les symboles d'origine islamique sont repris, comme l'arbre de vie par exemple.

A partir du milieu du XV^e siècle, l'influence européenne se fait graduellement sentir et les motifs sont remplacés progressivement par des figures humaines et animales. Le manque d'or au début du XV^e siècle, lié au développement des monnaies notamment, peut expliquer le succès du lustre. Puis à partir du milieu du XV^e, le lustre devient orange-doré avant de passer au rouge-doré à la fin du siècle. Cette transition laisse transparaître une utilisation plus intense du cuivre et un abandon de l'argent, pour des raisons économiques.



FIG. 1.9 – Vase à ailes, Espagne, Manises, entre 1465 et 1469

Le lustre devint un produit de plus en plus demandé et afin de satisfaire des classes moins aisées, la production perdit en qualité et les artisans en compétences. Au cours du XVI^e siècle, la production se délocalisa dans d'autres villes comme Barcelone par exemple, les techniques évoluant à chaque nouvelle implantation. En parallèle, la rechristianisation de l'Espagne et l'intolérance de l'église catholique entraînèrent des persécutions envers les potiers d'origine musulmane entraînant leur retour en Afrique du nord ou leur conversion. En 1609, l'expulsion de tous les musulmans fut prononcée et cela marqua la fin de l'épopée du lustre en Espagne, qui était alors déjà en déclin. L'argent ne fut plus utilisé, le lustre devint rouge-cuivré et perdit son iridescence au profit d'un fort éclat métallique, caractéristique de la fin de la production.

1.1.5 Le lustre italien de Deruta et Gubbio

En Italie, le lustre était connu de longue date, certaines pièces ayant été incrustées dans la façade d'églises à Pise à la fin du XI^e siècle. Cependant, il faut attendre le XV^e siècle pour voir se développer une production locale. Les céramistes italiens jouissaient d'une confortable réputation, leur art ayant été classé parmi les plus honorables. On note des imitations de lustres hispano-mauresques à Florence et Faenza vers 1450 mais les céramistes ne font que copier les décors sans reproduire les effets caractéristiques du lustre. Il faut attendre la fin du XV^e siècle pour voir se développer une production permanente à Deruta en Ombrie. Dès 1501, on compte là bas 30 à 40 fours de potiers dont 3 ou 4 sont dédiés à la production de lustre. Il semble que les potiers italiens aient copié leurs homologues espagnols et qu'ils aient eut recours à l'espionnage industriel.

Deux facteurs sont à l'origine du succès du lustre italien. D'une part la pénurie d'or déjà mentionnée conduisant à une augmentation forte des prix de toute l'argenterie et qui provoqua d'abord une importation de lustres espagnols puis la nécessité d'une production locale. D'autre part, l'apparition d'un nouveau genre de céramique, l'*istoriato*, à la fin du XV^e siècle même si à l'origine celui-ci, de par son raffinement dans l'exécution, était un concurrent sérieux du lustre. En effet, le lustre n'est qu'un effet de surface, en 2-D, alors que l'*istoriato*, représentant une scène ou une *histoire*, utilise les lois de la perspective nouvellement redécouvertes et est donc une représentation en 3-D ; les deux effets semblent inconciliables, d'autant plus que la couleur du lustre reste difficilement maîtrisable.

Les premiers lustres italiens furent fabriqués à Deruta, qui avait une longue tradition de la céramique mais une réputation seulement locale et qui avait ainsi, contrairement à de grands centres comme Florence, tout à gagner en innovant. Le lien entre le lustre espagnol et le lustre italien serait alors le pape Alexandre VI, un espagnol, qui fit importer une importante quantité de vaisselle et carreaux lustrés de Valence pour le Vatican. Un contact direct aurait eu lieu au travers d'artistes travaillant au Vatican notamment le peintre Pintorecchio, originaire de Perugia, à quelques kilomètres de Deruta, et dont la femme était la fille d'un potier de Deruta. Le dessin des céramiques de Deruta était de plus resté bi-dimensionnel, s'accordant avec les caractéristiques du lustre.

Le lustre était réservé à des objets en série à faible production puis rapidement à des pièces uniques. Au début, celui-ci était pale mais gagna progressivement en intensité. La couleur dominante était le jaune légèrement cuivré. Les peintres se restrinrent donc apparemment au code de couleur des lustres hispano-mauresques avec le contour du dessin bleu et le lustre doré. L'utilisation du lustre doré entraîna à nouveau des connexions avec l'imagerie solaire, les fleurs de tournesols faisant partie par exemple des principaux motifs décoratifs. Des essais de lustre furent



FIG. 1.10 – Plat décoré d'une scène de chasse, Italie, Deruta, XV^e siècle

entrepris sur des istoriati mais les résultats furent au mieux des erreurs esthétiques, et au pire, des désastres.

La production de Deruta connut son apogée au milieu du XVI^e siècle et perdura jusque dans les années 1670.

A partir de la première décennie du XVI^e siècle, une autre ville d'Ombrie, à une cinquantaine de kilomètres de Deruta, devint aussi un pôle de production de lustres : Gubbio. La technique fut importée de Deruta et un nom se dégage à Gubbio, celui de Maestro Giorgio Andreoli, propriétaire de la manufacture de lustres de Gubbio. Après son installation, il ne lui fallut que quelques années pour lancer une production de lustres argentés, dorés et rouges, mêlés à des peintures bleues et vertes. Dès 1519, le pape Léon X attribue à l'artisan le qualificatif d'*excellent Maître de l'art du lustre ... sans équivalent*. La particularité essentielle des lustres de Maestro Giorgio est la couleur rouge-rubis. Cependant, la qualité des lustres de Gubbio diminua dès 1536, lorsque le fils du maître reprit les affaires. Elle s'arrêta vers 1576. Le lustre de Gubbio est donc intimement lié à la personnalité de Maestro Giorgio.

Il se peut que Maestro Giorgio ne fût qu'un entrepreneur et que peu d'œuvres signées de son nom soient de sa main. La caractéristique de l'entreprise vient du fait que de nombreux lustres étaient des céramiques peintes puis envoyées à Gubbio seulement pour être lustrées. Contrairement à Deruta, les lustres de Gubbio présentent une grande variété et la production a suivi le marché.

Maestro Giorgio obtint sa renommée notamment grâce à sa capacité à lier le lustre et l'istoriato, utilisant le premier pour souligner quelques détails du second. Le résultat n'était sans doute pas toujours à la hauteur des espérances mais le



FIG. 1.11 – Plats signés Maestro Giorgio, Italie, Gubbio, début du XVI^e siècle

travail des peintres et lustreurs pour suivre la mode et les envies fut récompensé. Cependant, avec l'arrivée massive de métaux précieux des Amériques dès le milieu du XVI^e siècle, l'intérêt porté au lustre déclina.

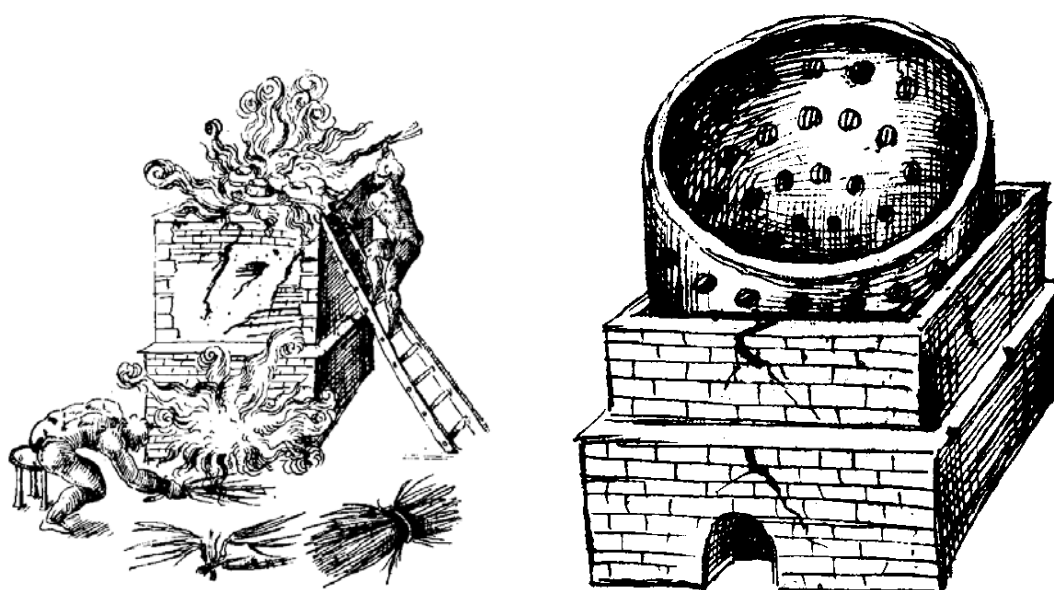
Deruta et Gubbio sont les deux derniers grands centres de production de lustres. Il y eu au cours des quatre derniers siècles des périodes de renaissance de la production de céramiques lustrées dans les grands centres évoqués mais la qualité des lustres produits alors n'atteignit jamais celle des productions anciennes.

1.2 La méthode de fabrication

La fabrication d'une céramique lustrée se décompose en trois étapes. La première consiste à fabriquer la terre cuite qui va servir de support. Cette terre cuite est composée d'argile naturelle ou d'un mélange plus élaboré et subit une première cuisson à environ 1000-1100 ° C.

La deuxième étape concerne le dépôt de la glaçure, une couche vitreuse qui garantit l'imperméabilité de l'objet et lui donne un aspect lisse et brillant. Pour créer cette couche, l'artisan plonge la poterie dans un bain puis la laisse sécher. La poterie ainsi recouverte peut alors être peinte et endure une seconde cuisson à environ 950 ° C. Lors de cette cuisson, la glaçure se vitrifie et les pigments, si la glaçure est peinte où si ceux-ci sont déjà introduits dans le bain, se retrouvent inclus dans celle-ci. L'opération de peinture permettait de tracer le dessin et de délimiter les zones à lustrer, comme c'était le cas pour les lustres hispano-mauresques ou italiens de Deruta. Les istoriati sont aussi de bons exemples de céramiques peintes sur glaçure blanche.

Enfin arrive la dernière étape, la plus délicate. Il s'agit tout d'abord de fabriquer le mélange lustrant. Celui-ci se compose d'ocres, d'argiles et de composés métalliques de cuivre et/ou d'argent. D'autres substances peuvent être ajoutées, contenant des éléments comme le bismuth, le mercure ou l'antimoine. Ils favoriseraient la formation du lustre mais leurs effets éventuels sont encore à l'étude. La préparation doit avoir une texture crémeuse. Le mélange est donc liquéfié à l'aide de vinaigre, le rendant par ailleurs acide. Il est ensuite appliqué sur la céramique, au pinceau la plupart du temps mais aussi à l'éponge ou par pulvérisation.



(a) La cuisson en atmosphère réductrice

(b) Le design du four de cuisson

FIG. 1.12 – Illustrations du processus de fabrication [3, 4]

Ainsi préparée, la céramique est prête pour sa dernière cuisson. La température du four doit atteindre celle de ramollissement de la glaçure et ne pas dépasser sa température de cuisson. La bonne température se situe aux alentours de 600°C . Une fois la température atteinte, la réduction doit avoir lieu très rapidement et ne dure pas plus de quelques dizaines de minutes. Il y a quelques siècles, les potiers ne pouvaient se fier qu'à la couleur du four pour maîtriser la température et décider du moment opportun pour commencer la phase de réduction. L'atmosphère réductrice est obtenue par la combustion d'huile, de bois ou de sucre. La température du four peut être soit maintenue constante, soit légèrement augmentée. Le potier peut aussi alterner des périodes de réduction et d'oxydation. Le four utilisé doit avoir des caractéristiques propres à la fabrication du lustre, afin de distribuer de manière

la plus homogène possible autour des poteries le gaz réducteur et la chaleur, sans exposer celles-ci directement aux flammes. Les potiers voulant se lancer dans la fabrication de lustres devaient donc investir dans un équipement dédié à cette production.

L'opération requiert une bonne dose de connaissances empiriques pour obtenir un bon résultat. Il faut pouvoir contrôler la température, décider vite, le tout alors qu'une épaisse fumée s'échappe du four et masque son intérieur. Cependant, des éprouvettes sont placées dans le four et retirées au fur et à mesure pour contrôler le bon déroulement des opérations. Après la réduction, le four est refroidi lentement. Puis les pièces sont retirées et il ne reste plus qu'à les laver pour enlever le reste de mixture lustrante qui les recouvre et faire apparaître les couleurs du lustre.

1.3 Les recherches actuelles

En 1985, dans son ouvrage, Alan Caiger-Smith cite Frank Hamer, un céramiste réputé, auteur d'un ouvrage de référence sur les techniques [5] et qui a enseigné de nombreuses années la science de la céramique. Pour ce dernier, ce qui produit l'effet lustré est en fait une couche métallique, de cuivre ou d'argent, qui adhère à la glaçure lors de la cuisson en atmosphère réductrice. Durant ce processus, il suppose que les atomes réduits de métal migrent à travers la mixture vers la glaçure qui recouvre la poterie pour s'y fixer, d'abord aux atomes d'oxygène puis aux atomes métalliques lorsque la couche commence à se former, les atomes ne pouvant pas pénétrer dans la glaçure. La justification du choix de l'argent ou du cuivre n'est pas convaincante. Deux couches sont par ailleurs évoquées, une couche métallique recouvrant une couche métal/glaçure, cette dernière étant bien plus fine que la première. Les glaçures les plus à même de retenir la couche métallique sont celles qui contiennent des alcalins, ce qui explique leur présence dans la glaçure.

L'épaisseur de la couche de lustre varie de 100 nm à 1,5 μm . Frank Hamer suppose que la couche n'est pas purement métallique mais contient des impuretés (oxygène, azote, carbone...). Les effets d'iridescence proviendraient alors de cette couche. Cependant, il ne semble pas maîtriser complètement la notion d'interférence par division d'amplitude supposant que 50% de l'intensité doit être réfléchi à chaque interface et négligeant les réflexions multiples. Quatre facteurs permettent selon lui d'expliquer la couleur obtenue à savoir : l'épaisseur de la couche, la quantité de lumière réfléchi à chaque interface, l'angle d'incidence et la lumière utilisée.

Dans chacune des sections suivantes, nous allons voir comment, grâce à l'apport de nombreux travaux scientifiques réalisés sur les lustres ces dernières années, les connaissances sur ces objets ont été profondément renouvelées.

1.3.1 Composition

De par son processus de fabrication qui vient d'être détaillé, la céramique lustrée est composée de trois couches :

- la poterie proprement dite, en terre cuite
- la glaçure, généralement blanche, qui recouvre la terre cuite
- une couche supplémentaire, le lustre

Grâce à des analyses chimiques et aux recettes retrouvées, la nature de la glaçure est connue depuis longtemps. Il s'agit d'un verre composé de nombreux oxydes. En tête de ceux-ci, la silice qui représente environ 50 à 60% en masse. Viennent ensuite l'oxyde de plomb et l'alumine. Enfin, en proportions plus restreintes, on retrouve du Na_2O , K_2O , MgO , CaO et SnO_2 . [6–11]

La couche de lustre est définie par la présence de cuivre et/ou d'argent [3, 6, 12, 13]. Ces éléments sont présents sous forme métallique et oxydée [14–16]. Malgré les effets dorés observés, il est bon de noter que l'or n'a jamais été identifié comme composant du lustre. De même, bien que pouvant entrer dans les recettes de mélange lustrant, le mercure lui non plus n'a pas été identifié [17].

1.3.2 La formation de la couche de lustre

Comme cela a été expliqué dans la partie 1.2, l'effet lustré est obtenu lors de la cuisson, en atmosphère réductrice, d'un mélange lustrant appliqué au pinceau à la surface de la céramique. Afin de comprendre ce qu'est le lustre, il faut comprendre ce qui se passe durant cette cuisson.

Contrairement au processus évoqué par Frank Hamer, le métal pénètre dans la glaçure [3, 6]. Cette pénétration est possible grâce à des échanges ioniques entre les ions métalliques (cuivre ou argent) et les alcalins (potassium ou sodium) [3, 8, 15, 18–23]. Après avoir pénétré dans la glaçure, les ions métalliques sont réduits et le métal précipite [3]. Ainsi, la couche de lustre est composée de particules métalliques incluses dans la glaçure et non pas déposées en surface [20].

De nombreux paramètres peuvent influencer la formation de ces particules comme la température, l'atmosphère, la nature de la glaçure et du mélange lustrant ou encore le temps de cuisson, intervenants notamment sur les mécanismes de diffusion ou la réduction [19, 20]. Le processus décrit explique aussi pourquoi les glaçures contenant du plomb et des alcalins sont les plus adaptées pour obtenir la couche de lustre [3], le plomb abaissant la température de fusion de la glaçure. D'autres éléments peuvent aussi faciliter l'obtention des particules comme le soufre ce qui expliquerait leur utilité dans le mélange lustrant [24, 25].

La technique du lustre est en fait très proche des techniques modernes d'implantation ionique, échange ionique, sol-gel ou pulvérisation et dépôt, utilisées de nos jours pour obtenir des nanocermets [14]. Cependant, le nombre de paramètres

à contrôler lors de la cuisson, en plus des recettes elles-mêmes, montre l'importante connaissance empirique qui était requise par les potiers pour réaliser des lustres [26] et explique les nombreux échecs, comme en témoigne la forte quantité de tessons retrouvés pour lesquels l'effet lustré n'a pu être obtenu [24].

1.3.3 Structure de la couche de lustre

Après avoir vu les processus en jeu pendant la troisième cuisson, la structure de la couche de lustre apparaît clairement. Il s'agit d'une couche mince d'environ 100 à 500 nm qui contient des nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice riche en silice. Cette couche est recouverte d'une couche vitreuse d'environ 10 à 30 nm d'épaisseur. Ainsi le lustre est la première couche mince nanostructurée reproductible créée par l'homme, presque 1200 ans avant l'avènement des nanotechnologies [3, 26, 27].

Cette structure a été confirmée de nombreuses fois par l'obtention d'image au microscope électronique à transmission (figure 1.13) ou par SAXS (Small Angle X-ray Scattering) [3, 26, 28–31]. Les particules avaient pu être observées dès les années 80 mais leur nature métallique et cristalline ne fut confirmée que plus tard [26]. Les particules sont soit des particules de cuivre, soit des particules d'argent, les deux métaux restant non-miscibles [26, 29, 32]. Les particules sont sphériques [28, 29] et leur taille varie en moyenne de 5 à 50 nm de diamètre [26, 28]. Les particules sont distribuées de façon aléatoire dans la glaçure [15, 33], les plus grosses se trouvant généralement plus près de la surface [8]. Il semble généralement que le cuivre pénètre plus profondément que l'argent [10, 14, 29, 34]. On peut observer dans certains cas que les particules d'argent sont plus grosses que celles de cuivre [3, 35] et dans d'autres l'inverse [8, 19] signifiant qu'il n'y a pas là de règle définitive. Ceci est dû au nombre important de paramètres qui influence la formation de ces particules, et donc leur taille ou la pénétration du métal, comme il l'a déjà été précisé dans la partie 1.3.2.

Le dernier point important dans la structure de la couche de lustre est qu'il s'agit en fait d'une structure multicouche. D'une part, il existe toujours en surface une couche dépourvue de particules. Cette couche est par ailleurs moins riche en plomb, ce fait restant toujours inexpliqué pour l'instant [26, 29, 36]. D'autre part, les particules, de par leur répartition et dispersion dans la glaçure, créent différentes couches contenant des particules de taille différentes, ou ayant des concentrations en métal différentes. Parfois, il est même possible d'observer une couche dépourvue de particule entre deux couches qui en contiennent (figure 1.13).

L'analyse de la structure est la clé pour comprendre les conditions de fabrication et les propriétés optiques du lustre [37] car ce sont les premières qui vont en être la cause et les dernières qui vont en être les conséquences.

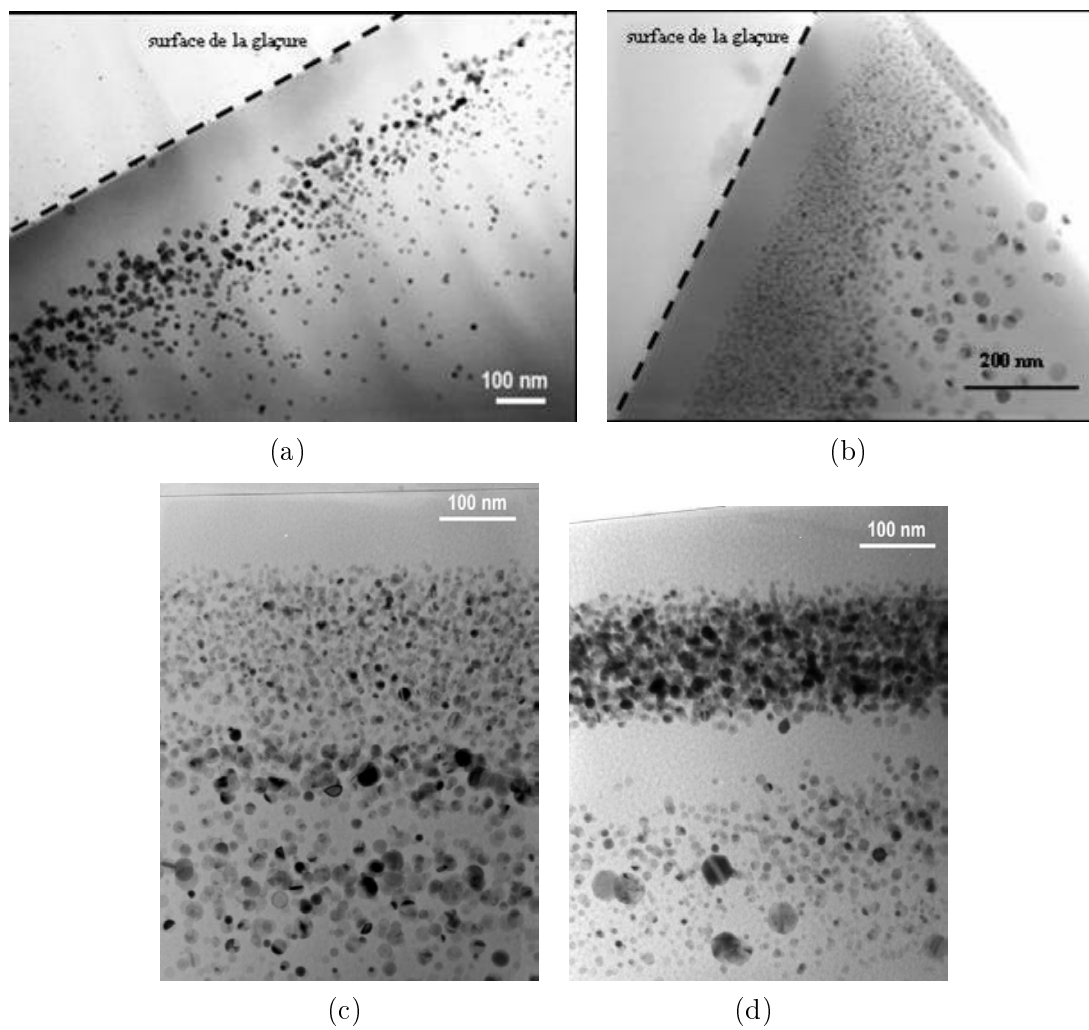


FIG. 1.13 – Images de microscopie électronique par transmission (MET) découvrant la structure présente à la surface des céramiques lustrées

1.3.4 Propriétés optiques

Avant de détailler et d'illustrer les propriétés optiques des céramiques lustrées dans la partie 2.3, nous allons faire ici un bilan de ce qui est dit à leur propos dans la littérature.

Lorsque l'on parcourt les articles sur les lustres, leurs propriétés optiques sont évoquées avec des expressions comme par exemple iridescence dorée translucide [6], belles réflexions métalliques et iridescences (dorées ou argentées) [26], réflexions brillantes de différentes couleurs et iridescences [14, 15, 28, 35, 38], couleurs iridescences rouge, vert, bleu et violet [24], reflets dorés, rouges et rouge-cuivrés [18, 21, 35]. Ce qui est ainsi caractérisé, c'est l'effet visuel principal du lustre, c'est-à-dire la couleur qu'il prend lorsqu'il est observé dans la direction *spéculaire*. Dans certains articles toutefois [22–24, 39], la différence est bien marquée entre la couleur en lumière diffuse qui peut être verte, marron, jaune et les couleurs brillantes à l'aspect métallique observées en direction spéculaire : jaune doré, bleu, vert ou rose.

La littérature s'intéresse particulièrement à deux couleurs : le doré et le rouge-rubis, présentent de manière marquée dans les productions espagnoles et italiennes. Cet intérêt s'explique par le fait que les recherches sur les lustres ont été principalement conduites par des scientifiques venant de ces deux pays, le lustre faisant partie de leur patrimoine culturel. La focalisation sur ces deux couleurs a alors entraîné un biais dans l'étude des propriétés optiques des lustres. Celles-ci ont en effet vite été associées au deux métaux utilisés, l'argent avec le doré et le cuivre avec le rouge-rubis [8, 14, 15, 21, 28, 38]. Des paramètres ont alors été mis en avant pour corrélérer la coloration avec la composition comme le ratio $\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$ [6] puis ensuite Cu/Ag [3, 14, 17, 19, 23, 25, 26, 32, 33, 35, 37, 38]. Un ratio supérieur à 1 est considéré comme la signature d'un lustre rouge-rubis ; sinon c'est celle d'un lustre doré. Bien qu'il fut compris très vite que ce ratio n'était pas le seul paramètre important pour expliquer la coloration obtenue [26], de par les nombreuses exceptions à la règle, il reste malgré tout, depuis son introduction, un paramètre auquel toutes les études se rapportent.

Pratique, cette correspondance est d'une part beaucoup trop réductrice car elle ne permet pas d'expliquer les autres colorations comme le vert, le bleu ou le rose, mettant en évidence que d'autres phénomènes ont un rôle à jouer. Ensuite, cela revient à dire que seule la composition chimique est importante. Or, deux facteurs essentiels interviennent dans les propriétés optiques d'un matériau, sa *composition chimique* bien sûr mais aussi sa *structure*. La composition va être à l'origine des effets de couleur chimiques alors que la structure est à l'origine des phénomènes de couleurs physiques.

A partir de la structure, différentes hypothèses ont été formulées pour expliquer la couleur observée en direction spéculaire : réflexion spécifique à certaines longueur

d'onde par les nanoparticules [39], propriétés optiques liées aux effets quantiques des nanoparticules métalliques associés aux effets de fluorescence de la glaçure [24], interférence due à la périodicité de la disposition des particules et à la diffraction par ce réseau [23, 33, 34, 36]. Cependant, aucune de ces hypothèses n'est recevable : les particules étant dispersées de manière aléatoire, elles ne peuvent constituer un réseau par exemple.

À la lecture de la littérature, une des difficultés pour décrire les effets de couleurs dans les lustres vient de la méconnaissance du sens précis des termes utilisés pour décrire ces effets. Le terme *iridescence* est souvent employé pour décrire des phénomènes différents.

Malgré sa description erronée de la structure du lustre comme étant une couche purement métallique, Frank Hamer suppose la présence d'interférence. Or, la seule étude réalisée sur les propriétés optiques des lustres, et bien qu'elle utilise certains modèles théoriques aussi utilisés dans le travail présenté ici, n'en tient absolument pas compte [39]. À partir de la description de la structure faite dans la partie précédente, la nature multicouche du lustre et l'épaisseur nanométrique de celles-ci [7, 12, 29] suggèrent pourtant que le phénomène d'interférence va avoir un rôle majeur dans les effets de couleur observés.

Le second phénomène important est l'absorption due aux plasmons de surface, liée à la nature métallique des nanoparticules et évoquée dans de nombreux articles [3, 15, 22, 23, 25, 26, 35, 40]. Cependant, encore une fois, une grande confusion règne dans les articles, certains auteurs observant des maxima d'absorption plasmon sur des spectres de réflexion [12, 32, 40] et d'autres présentant des spectres "d'absorption réfléctive" [38]. Au delà de ces imprécisions, la reconnaissance de ce phénomène dans l'origine des propriétés optiques a permis d'introduire de nouveaux paramètres dont il faut tenir compte à savoir la taille des particules, la nature de la matrice, c'est-à-dire de la glaçure ou la concentration volumique de métal [3, 14, 19, 25, 26, 28, 32, 33, 35, 38].

Ce sont donc principalement les nanodimensions de la structure (couches et particules) qui vont être responsables des effets optiques observés.

Les phénomènes mentionnés - interférence et absorption plasmon - ne sont pas les seuls à intervenir. La glaçure blanche sur laquelle repose la couche de lustre a pour effet de créer un fond diffusant en volume réfléchissant la lumière comme dans les peintures [29]. La coloration blanche de la glaçure est liée à la présence de cassitérite (SnO_2) dont la taille entraîne une diffusion de la lumière. Ensuite certaines glaçures sont colorées notamment en bleu à l'aide d'oxyde de cobalt [6]. L'absorption responsable de cette coloration a elle aussi un rôle à jouer sur l'apparence finale du lustre. Cela montre que l'étude des propriétés optiques du lustre ne doit pas s'arrêter à celles observées en direction spéculaire. C'est l'aspect

global du lustre, quelle que soit la direction d'observation, qui doit être étudié et compris.

1.4 Conclusion

L'histoire du lustre nous a entraîné tout autour du bassin méditerranéen et sur presque 1000 ans. Elle nous a fait entrer dans le quotidien des potiers mais aussi dans les palais des personnages de pouvoir. Méconnu du grand public, par rapport aux autres formes d'art comme la peinture et la sculpture, la céramique est pourtant le seul art commun à toutes les civilisations de tous les âges, le seul que l'on retrouve notamment chez tous nos ancêtres depuis le néolithique. Parmi tous les objets que les potiers ont fabriqués, le lustre fait sans aucun doute partie des plus raffinés. Ceux-ci ont été admirés et demandés par les plus grands — princes, papes et rois — aussi bien en occident qu'en orient. Cela montre combien était grande la fascination pour le lustre, non seulement pour ses propriétés visuelles, qui devaient sans doute émerveiller et qu'il est malheureusement difficile d'apprécier à leur juste titre sans manipuler soi-même ces objets — opération difficile dans un musée — mais aussi par toute la symbolique qui leur était attachée et dont on a peut être du mal à percevoir l'importance et la portée aujourd'hui.

Quoi qu'il en soit, la longévité du lustre et l'intérêt qu'il suscite encore aujourd'hui comme témoin privilégié à la fois des techniques utilisées, des échanges commerciaux ou comme reflet des sociétés qui l'ont produit et convoité confèrent à ces objets une place particulière pour la compréhension des modes de vie et des échanges dans le bassin méditerranéen, au Moyen-Age et à la Renaissance.

Cet intérêt est marqué aujourd'hui par l'intensification des recherches scientifiques sur les recettes utilisées, les techniques de fabrication ou la structure de ces objets.

Les processus de fabrication n'ont sans doute que peu évolué depuis les premières réalisations mais de nombreuses zones d'ombre demeurent. En effet, de par le marché que représentait le lustre, les potiers ont été amenés à camoufler leurs installations et à garder secrètes leurs recettes tant et si bien que seuls quelques textes sont disponibles aujourd'hui pour faire la lumière sur ces processus de fabrication. Ce n'est que par tâtonnement que les lustreurs modernes avancent et retrouvent peu à peu les techniques anciennes.

Afin de les aider, les scientifiques se sont mis à l'ouvrage. Les études récentes et nombreuses montrent l'intérêt porté à ces objets. Depuis la découverte de la structure multicouche du lustre, contenant des nanoparticules métalliques, de nets progrès ont été fait pour comprendre le processus de formation de ces particules lors de la cuisson en atmosphère réductrice. Par ailleurs, d'autres études ont fait

la lumière sur la composition chimique de ces objets et sur les recettes utilisées pour leur fabrication.

Pourtant, les potiers qui ont fabriqué ces objet n'avaient aucune des connaissances en chimie actuelle, ni n'avaient conscience de fabriquer des matériaux nanostructurés. La seule chose qui importait pour eux, c'était le résultat, c'est-à-dire les propriétés visuelles et colorimétriques du lustre qui devaient les émerveiller. Là était leur quête, là s'arrête celle des scientifiques jusqu'à présent.

Evidemment, afin de comprendre les propriétés optiques de ces objets, tous les travaux décrits précédemment étaient nécessaires. La structure et la composition sont les maillons qui permettent de lier le processus de fabrication au résultat visuel. En effet, la structure dépend de la nature de la glaçure, de celle du mélange lustrant et des conditions de cuisson (température, durée...) et le résultat visuel va lui dépendre de cette structure.

Maintenant que la structure est connue, il est enfin possible de s'intéresser aux propriétés optiques du lustre, ce qui est le but du travail présenté ici. Le programme fixé consiste à ne pas s'arrêter à la caractérisation du reflet métallique mais d'*aboutir à une compréhension globale de tous les phénomènes* mis en jeu dans l'aspect visuel du lustre ainsi que *leur interdépendance*. Il s'agit aussi de *donner la vue la plus globale possible sur la variété et la richesse des colorations obtenues* des premiers essais aux productions tardives dans tous les grands centre du bassin méditerranéen.

Afin d'atteindre ces buts, voici les différentes tâches qu'il m'a semblé nécessaire de réaliser :

1. caractériser les effets optiques propres au lustre et aboutir à une définition du lustre basée sur ses propriétés colorimétriques
2. identifier tous les phénomènes qui rendent compte de ces propriétés
3. créer des modèles théoriques et numériques prenant en compte ces phénomènes afin de pouvoir les simuler
4. recréer artificiellement les structures observées afin de pouvoir découpler les phénomènes et valider les modèles
5. déduire de ces modèles tous les paramètres qui vont avoir une influence sur l'aspect du lustre
6. étudier les différentes productions afin d'en déterminer les caractéristiques particulières et comparer les résultats obtenus avec les simulations
7. étudier l'évolution de la couleur de ces objets afin d'en déduire une éventuelle évolution des techniques utilisées

Ce travail s'inscrit donc dans la continuité de ceux effectués jusqu'à présent.

Bibliographie

- [1] X. Dectot, S. Makariou, D. Miroudot ans C. Juvin, and C. Déléry. *Catalogue de l'exposition Reflets d'or*. Réunion des musées nationaux, Paris, 2008.
- [2] Alan Caiger-Smith. *Lustre pottery*. Faber and Faber, London, 1985.
- [3] G. Padeletti et P. Fermo. How the masters in umbria, italy, generated and used nanoparticles in art fabrication during the renaissance period. *Appl. Phys. A*, 76 :515–525, 2003.
- [4] C. Piccolpasso. *Li tre libri dell'arte del vasaio, 1557*. Edizioni all'insegna del Giglio, Firenze, 1976.
- [5] F. Hamer and J. Hamer. *The potter's dictionary of material and techniques - Fifth edition*. A & C Black Publishers Ltd, London, 2004.
- [6] A. Romani, C. Miliani, A. Morresi, N. Forini, and G. Favaro. Surface morphology and composition of some lustro decorated fragments of ancient ceramics from deruta (central italy). *Appl. Surf. Sci.*, 157 :112–122, 2000.
- [7] G. Padeletti and P. Fermo. Italian renaissance and hispano-mauresque lustre-decorated majolicas : imitation cases of hipano-mauresque style in central italy. *Appl. Phys. A*, 77 :125–133, 2003.
- [8] T. Pradell et al. Ionic exchange mechanism in the formation of medieval luster decorations. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 :1281–1289, 2005.
- [9] V. Lazic et al. Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy. *J. Cult. Herit.*, 4 :303–308, 2003.
- [10] A. Polvorinos del Rio, J. Castaing, and M. Aucouturier. Metallic nanoparticles in lustre glazed ceramics from the 15th century in seville studied by pixe and rbs. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 249 :596–600, 2006.
- [11] J. Roqué et al. Lustre colour and shine from the olleries xiques workshop in paterna (spain), 13th century ad : nanostructure, chemical composition and annealing conditions. *Archaeometry*, 49 :511–528, 2007.
- [12] G. Padeletti and P. Fermo. Bismuth knowledge during the renaissance strengthened by its use in italian lustres production. *Appl. Phys. A*, 79 :277–281, 2004.
- [13] J. Molera et al. Key parameters in the production of medieval luster colors and shines. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 :2245–2254, 2007.
- [14] S. Padovani et al. Copper in glazes of renaissance luster pottery : nanoparticles, ions, and local environnement. *J. Appl. Phys.*, 93 :10058–10063, 2003.
- [15] S. Padovani et al. Silver and copper nanoclusters in the lustre decoration of italian renaissance pottery : an exafs study. *Appl. Phys. A*, 79 :229–233, 2004.

- [16] A.D. Smith et al. Color variations in 13th century hispanic lustre - an exafs study. *J. Non-Cryst. Solids*, 352 :5353–5361, 2006.
- [17] J. Molera, M. Mesquida, J. Pérez-Arantegui, T. Pradell, and M. Vendrell-Saz. Lustre recipes from a medieval workshop in paterna. *Archeometry*, 43 :455–460, 2001.
- [18] A.D. Smith, T. Pradell, J. Molera, M. Vendrell, M.A. Marcus, and E. Pantos. Microexafs study into the oxidation states of copper coloured hispanomoresque lustre decorations. *J. Phys. IV*, 104 :519–522, 2003.
- [19] J. Pérez-Arantegui, A. Larrea, J. Molera, T. Pradell, and M. Vendrell-Saz. Some aspects of the characterization of decorations on ceramic glazes. *Appl. Phys. A*, 79 :235–239, 2004.
- [20] J. Roqué, T. Pradell, J. Molera, and M. Vendrell-Saz. Evidence of nucleation and growth of metal cu and ag nanoparticles in lustre : Afm surface characterization. *J. Non-Cryst. Solids*, 351 :568–575, 2005.
- [21] T. Pradell, J. Molera, E. Pantos, A.D. Smith, C.M. Martin, and A. Labrodor. Temperature resolved reproduction of medieval lustre. *Appl. Phys. A*, 90 :81–88, 2008.
- [22] T. Pradell et al. Early islamic lustre from egypt and syria en iran (10th to 13th century ad). *J. Archeol. Sci.*, DOI :10.1016/j.jas.2008.05.011, 2008.
- [23] T. Pradell et al. The invention of lustre : Iraq 9th and 10th century ad. *J. Archeol. Sci.*, DOI :10.1016/j.jas.2007.08.016, 2007.
- [24] T. Pradell et al. Role of cinnabar in luster production. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 :1018–1023, 2004.
- [25] T. Pradell, J. Molera, C. Bayés, and P. Roura. Luster decoration of ceramics : mechanisms of metallic luster formation. *Appl. Phys. A*, 83 :203–208, 2006.
- [26] J. Pérez-Arantegui, J. Molera, A. Larrea, T. Pradell, and M. Vendrell-Saz. Lustre pottery from the thirteenth century to the sixteenth century : a nanostructures thin metallic film. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 :442–446, 2001.
- [27] J.P. Malins and K.H. Tonge. Reduction processes in the formation of lustre glazed ceramics. *Thermochimica Acta*, 340-341 :395–405, 1999.
- [28] P. Fermo, F. Cariati, C. Cipriani, M. Canetti, G. Padeletti, B. Brunetti, and A. Sgamellotti. The use of small angle x-ray scattering (saxs) for the characterisation of lustre surfaces in renaissance majolica. *Applied Surface Science*, 185 :309–316, 2002.
- [29] P. Fredrickx, D. Hélarý, D. Schryvers, and E. Darque-Ceretti. A tem study of nanoparticles in lustre glazes. *Appl. Phys. A*, 79 :283–288, 2004.

- [30] D. Héлары and E. Darque-Ceretti. Contemporary golden-like lustres on ceramics : morphological, chemical and structural properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 :3218–3221, 2005.
- [31] J. Roqué et al. X-ray absorption and luminescence properties of metallic copper nanoparticles embedded in a glass matrix. *Phys. Stat. Sol.*, 243 :1337–1346, 2006.
- [32] G. Padeletti and P. Fermo. Production of gold and ruby-red lustres in gubbio (umbria, italy) during the renaissance period. *Appl. Phys. A*, 79 :241–245, 2004.
- [33] P. Colomban and C. Truong. Non-destructive raman study of the glazing technique in lustre potteries and faience (9-14th centuries) : silver ions, nanoclusters, microstructure and processing. *J. Raman Spectrosc.*, 35 :195–207, 2004.
- [34] T. Pradell et al. Metallic and nonmetallic shine in luster : an elastic ion backscattering study. *J. Appl. Phys.*, DOI :10.1063/1.2734944, 2007.
- [35] I. Borgia, I. Mariani, P. Fermo, F. Cariati, C. Viti, G. Padeletti, M. Mellini, B. Brunetti, and A. Sgamellotti. Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery. *Applied Surface Science*, 185 :206–216, 2002.
- [36] J. Roqué, J. Molera, P. Sciau, E. Pantos, and M. Vendrell-Saz. Copper and silver nanocrystals in lustre lead glazes : development and optical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 :3813–3824, 2006.
- [37] J. Pérez-Arantegui and A. Larrea. The secret of early nanomaterials is revealed, thanks to transmission electron microscopy. *Trends Anal. Chem.*, 22 :327–329, 2003.
- [38] I. Borgia et al. Characterisation of decorations on iranian (10th-13th century) lustreware. *Appl. Phys. A*, 79 :257–261, 2004.
- [39] O. Bobin, M. Schvoerer, J.L. Miane, and J.F. Fabre. Coloured metallic shine associated to lustre decoration of glazed ceramics : a theoretical analysis of the optical properties. *J. Non-Cryst. Solids*, 332 :28–34, 2003.
- [40] A. Galli, M. Martini, E. Sibilìa, G. Padeletti, and P. Fermo. Luminescence properties of lustre decorated majolica. *Appl. Phys. A*, 79 :293–297, 2004.

Chapitre 2

Les propriétés colorimétriques des lustres

La couleur est par excellence la partie de l'art qui détient le don magique. Alors que le sujet, la forme, la ligne s'adressent d'abord à la pensée, la couleur n'a aucun sens pour l'intelligence, mais elle a tous les pouvoirs sur la sensibilité.

EUGÈNE DELACROIX

Le sujet de ce travail concerne l'étude de la couleur des céramiques lustrées. Dans ce chapitre, les effets de couleurs évoqués dans la partie 1.3.4 vont être détaillés et caractérisés par des mesures. Mais avant de se pencher sur ces résultats, il est important de revenir sur ce qu'est la couleur et comment il est possible de la mesurer.

2.1 La couleur

2.1.1 Le ciel n'est pas bleu

L'herbe *est* verte. Le ciel *est* bleu. Notre manière de parler de la couleur dans la vie de tous les jours révèle que la couleur est considérée comme un attribut des objets qui nous entourent. Un objet peut-il alors être caractérisé par sa couleur comme il l'est par sa masse ou son étendue ?

Dans un tunnel que des lampes à sodium vont baigner d'une couleur orangée, mon jean apparaîtra marron (figure 2.1.1). Il est resté le même qu'avant mon entrée dans le tunnel dans le sens où sa masse, ses dimensions ou sa composition chimique n'ont pas changées et pourtant il m'apparaît d'une couleur différente.

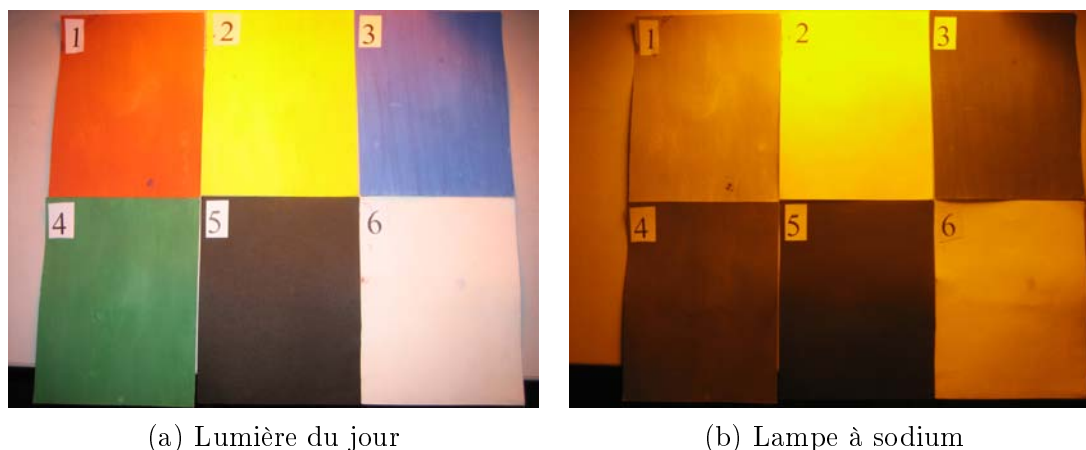


FIG. 2.1 – Carrés de papier éclairés avec des sources différentes

La couleur d'un objet peut changer sans que celui-ci ne change. La couleur n'est donc pas une caractéristique intrinsèque des corps. Dans l'observation mentionnée ci-dessus, c'est la lumière utilisée pour éclairer l'objet qui varie entre les deux situations. La lumière est un des facteurs qui va influencer la couleur. De plus, même si la couleur n'est pas déterminée uniquement par les propriétés de l'objet, celles-ci vont avoir leur rôle à jouer. Enfin, le système visuel est la troisième composante à intervenir dans la vision des couleurs.

La couleur d'un objet résulte de deux interactions : celle entre la lumière et la matière ; celle entre la lumière issue de cette première interaction et le système visuel. La couleur est donc une *sensation* produite par le cerveau à la suite de l'excitation par la lumière des capteurs visuels. La création de cette sensation est rendue possible grâce à la présence de différents récepteurs qui vont produire une réponse singulière à la lumière qu'ils reçoivent. La couleur n'est qu'un percept, bilan d'un processus psychophysologique, *elle n'a pas d'existence matérielle*.

Au-delà de la création de la sensation colorée, le bagage culturel de chaque individu est essentiel dans la reconnaissance des couleurs. La sensation colorée produite chez deux individus par la lumière diffusée par le ciel va certainement être différente mais leur constat est le même : le ciel leur apparaît bleu. Car *bleu*, comme tous les termes qui désignent des sensations colorées, est une convention culturelle au même titre que d'autres termes pour désigner des sensations comme sucré, grave, doux ou fétide.

Une réponse correcte à la question "Quelle est la couleur de l'herbe ?" pourrait alors se formuler ainsi : la lumière, provenant du soleil à 14h un après midi de printemps sans nuages à Paris, réfléchiée par des brins d'herbe en pleine santé, va produire, en excitant les photo-récepteurs d'un homo sapiens sapiens trichromate

et après traitement de ce signal par les différentes zones du cerveau, une sensation colorée qu'un individu de culture française va identifier à la couleur verte.

2.1.2 De la lumière à la couleur

Pour pouvoir caractériser la couleur, il faut pouvoir caractériser tous les éléments et systèmes qui vont entrer en jeu dans la création de la sensation colorée d'un objet : la lumière, son interaction avec la matière et le système visuel.

La lumière

Au cours de l'histoire, deux conceptions ont émergées sur la nature de la lumière. La première consiste à décrire la lumière comme un faisceau de particules sans masse ni charge appelées *photons*. Ces particules sont caractérisées par leur énergie E et se déplacent dans le vide à vitesse constante $c = 299792 \text{ km.s}^{-1}$. L'autre modèle décrit la lumière comme une onde électromagnétique c'est-à-dire composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Chaque onde qui se propage dans le vide à la vitesse constante c est caractérisée par sa longueur d'onde λ . Il existe des correspondances entre les deux modèles. L'énergie associée à une onde de longueur d'onde λ , qui correspond à l'énergie du photon dans le modèle corpusculaire, est donnée par la relation $E = hc/\lambda$, où h est la constante de Planck.

Ces deux conceptions ont longtemps été opposées car jugées incompatibles. En effet, pour les scientifiques jusqu'à la fin du XIX^e siècle, un modèle décrit *la réalité*. Pour eux, la lumière est soit une particule, soit une onde. La deuxième révolution scientifique au début du XX^e siècle va changer cette conception. Les théories scientifiques et les modèles deviennent alors des *représentations* construites afin de décrire les phénomènes et de les rendre intelligibles. Après des siècles d'affrontement entre les deux conceptions, les scientifiques finissent par se mettre d'accord : la lumière n'est ni une onde, ni une particule, ni un mélange des deux. Il existe simplement deux modèles incomplets pour décrire la lumière. Pour expliquer certains phénomènes, le modèle ondulatoire est nécessaire, pour d'autres, le modèle corpusculaire. Cette description de la réalité n'est pas satisfaisante et ne fait que mettre en évidence notre ignorance et le besoin d'un nouveau modèle pour décrire le réel. C'est le but poursuivi par la théorie des cordes par exemple.

Au final, la lumière peut être décrite comme :

- un ensemble de particules
- un ensemble d'ondes électromagnétiques

dont l'énergie est telle qu'elles sont capables d'impressionner l'oeil humain.

Dans le travail présenté ici, c'est le modèle ondulatoire de la lumière qui va être utilisé. Le visible est décrit par des ondes électromagnétiques ayant une longueur d'onde comprise entre 380 nm et 780 nm.

L'interaction lumière – matière

Le terme matière désigne couramment tout ce qui possède une masse. Les modèles actuels de description de la matière sont basés sur la théorie atomique. Les atomes ont leur propre structure interne : un noyau portant une charge électrique positive et un nuage électronique entourant le noyau et portant une charge électrique négative. Les atomes, différenciés par la charge électrique de leur noyau, peuvent au travers d'interactions électromagnétiques se lier les uns aux autres. Cette organisation peut être ordonnée dans le cas de réseaux cristallins ou désordonnée dans le cas d'un verre par exemple.

En utilisant la description de la lumière en tant qu'onde électromagnétique, l'interaction entre la lumière et la matière se modélise par le calcul de l'interaction entre les champs électrique et magnétique composant la lumière et les charges électriques composant la matière. Cette interaction induit des phénomènes de polarisation du milieu et/ou l'apparition de courants¹.

Chaque charge électrique soumise au champ électromagnétique de l'onde incidente va se comporter comme un dipôle oscillant et émettre à son tour des ondes électromagnétiques. Ce phénomène de rayonnement induit est élastique, c'est-à-dire que la longueur d'onde des ondes émises est la même que celle de l'onde incidente. Les ondes émises par toutes les charges vont interférer. Dans le cas d'une surface plane séparant deux milieux aux propriétés optiques différentes, les ondes vont interférer de manière constructives dans seulement deux directions (figure 2.2(a)). L'onde se propageant dans le même milieu que l'onde incidente est appelée onde réfléchie. L'onde se propageant dans l'autre milieu est l'onde transmise. La direction de propagation de ces ondes est donnée par les lois de Snell, à savoir que l'onde incidente, l'onde transmise et l'onde réfléchie sont contenues dans un même plan, le plan d'incidence, et que les angles θ_r et θ_t sont donnés par :

$$\theta_i = \theta_r \quad (2.1)$$

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \quad (2.2)$$

où n_i et n_t sont respectivement les indices optiques du milieu dans lequel l'onde incidente et l'onde transmise se propagent. Les équations 2.1 et 2.2 définissent respectivement la direction de réflexion et de transmission *spéculaire*, direction dans laquelle la lumière est réfléchie par un miroir – *speculum* en latin. Dans cet ouvrage, le terme de *direction diffuse* désignera toute direction qui n'est pas la direction spéculaire.

¹Les champs n'étant pas intenses, les contributions non-linéaires seront négligées. Pour les fréquences optiques, les phénomènes magnétiques peuvent aussi être négligés.

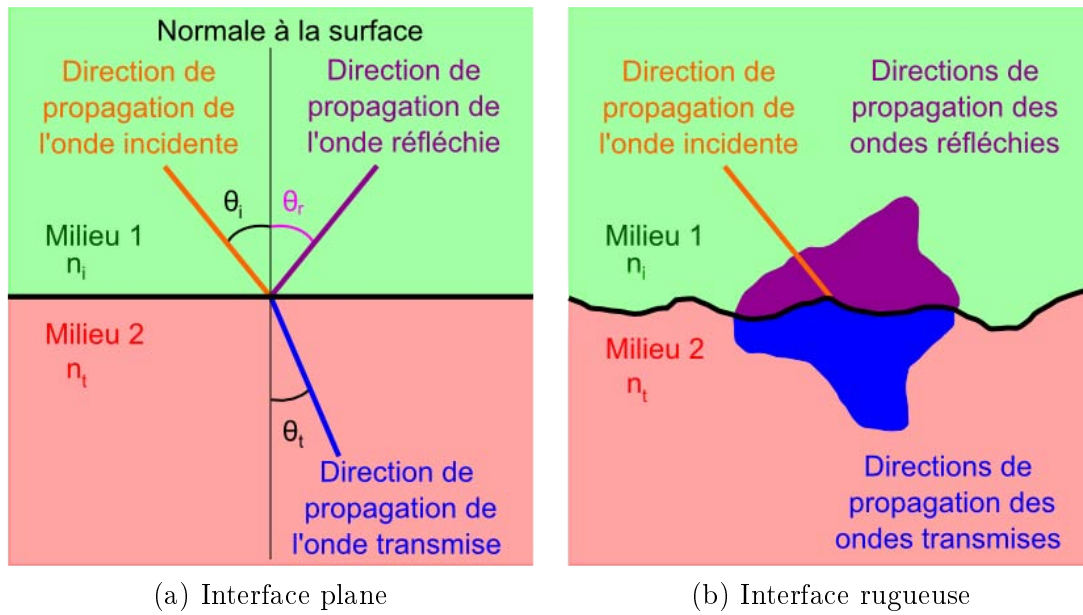


FIG. 2.2 – Les phénomènes d’interaction lumière-matière à une interface entre deux milieux

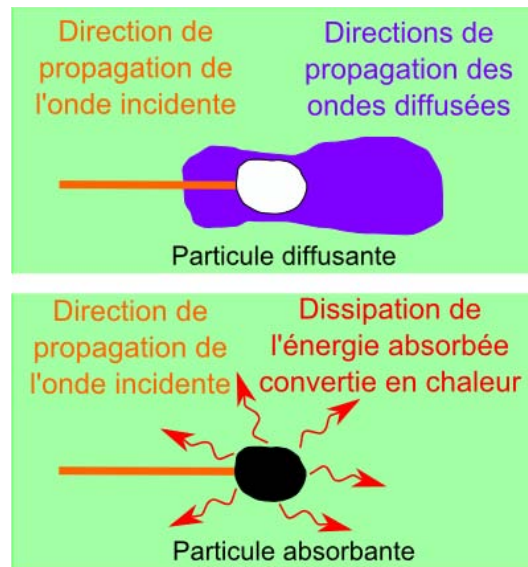


FIG. 2.3 – Diffusion et absorption par des particules

Dans le cas d'une surface rugueuse ou de milieux diffusants, les phénomènes d'interférence entre toutes les ondes émises conduisent à la propagation d'ondes dans de nombreuses directions (figures 2.2(b) et 2.3). Par ailleurs, si les milieux sont absorbants, une partie de l'énergie lumineuse se propageant dans le milieu va être transformée, principalement en énergie thermique qui sera dissipée sous forme de chaleur (figure 2.3). Il est bon de noter ici qu'un milieu ou des particules sont souvent à la fois absorbants et diffusants.

De manière générale, l'interaction entre la lumière et un matériau conduit à :

- la production de nouvelles ondes en réflexion ;
- la production de nouvelles ondes en transmission ;
- l'absorption d'une partie de l'énergie lumineuse et sa dissipation dans le milieu ;
- éventuellement, l'émission d'ondes via le phénomène de luminescence.

La théorie électromagnétique de la lumière propose un formalisme mathématique qui permet de calculer ces interactions : les équations de Maxwell. Pour une étude à l'échelle d'un matériau, c'est le comportement global de la matière en réponse à la stimulation par le champ électromagnétique que l'on va caractériser. Les grandeurs macroscopiques qui contiennent l'information sur la réponse spectrale d'un matériau à la lumière sont la fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}$ dont l'indice optique découle par $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$.

La fonction diélectrique prend en compte la réponse du matériau de par sa composition chimique. En la calculant, il est possible de déterminer les coefficients de transmission, de réflexion et d'absorption d'un matériau massif. Dans le cas d'un matériau structuré (réseau) et/ou composé de plusieurs milieux aux propriétés optiques différentes (structure multicouche, cristaux photoniques), de nouveaux phénomènes liés à l'interaction de la lumière entre les structures ou les différents milieux modifiera la réponse optique du matériau. Ainsi, le même matériau configuré de manières différentes présentera des propriétés optiques, et donc des couleurs, différentes confirmant que la couleur ne dépend pas uniquement de la composition chimique d'un matériau (voir partie 2.1.3).

Le système visuel [1]

Après avoir interagit avec la matière, la lumière va se propager vers l'oeil de l'observateur. La figure 2.4 montre que la rétine de l'oeil humain se compose de différentes cellules dont certaines photo-sensibles : les bâtonnets et les cônes. Les bâtonnets sont actifs en régime scotopique – dans l'obscurité – et sont situés plutôt en périphérie de la rétine. Les cônes sont eux actifs en régime photopique et dominant dans la région centrale de la rétine, la fovéa. Les cônes et les bâtonnets réalisent la *transduction visuelle*. Celle-ci commence par une réaction photochi-

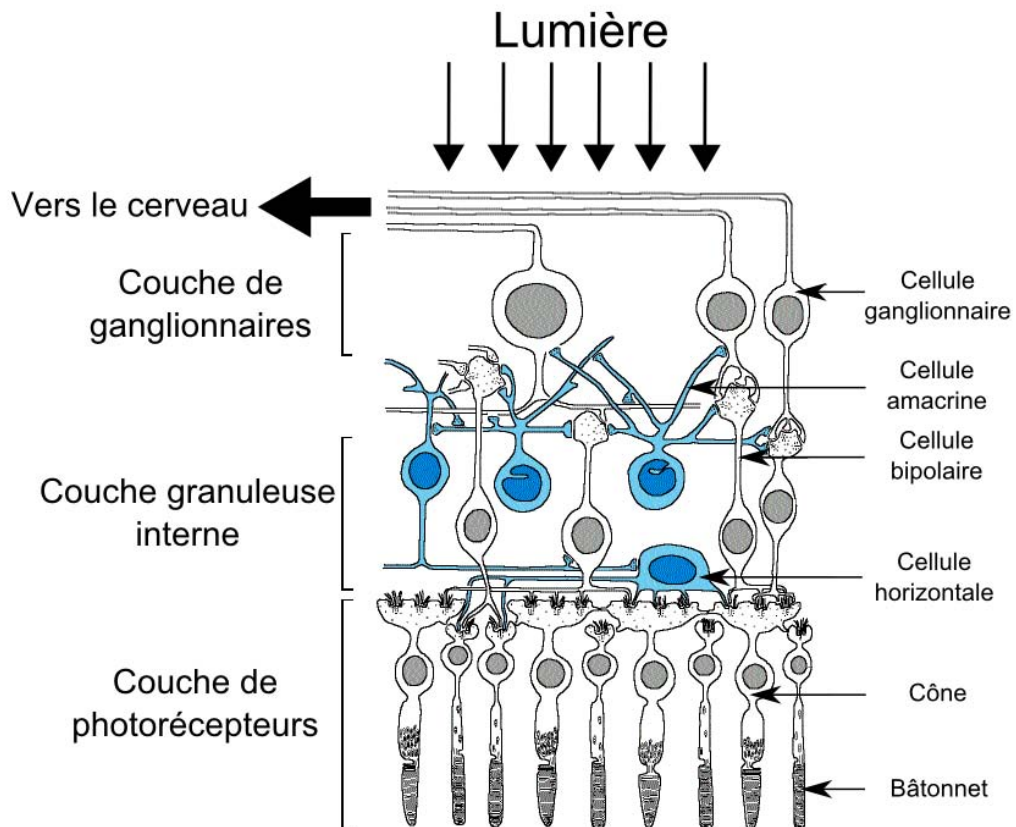


FIG. 2.4 – Cellules de la rétine [2]

mique décrite à l'aide de la théorie corpusculaire de la lumière. Chaque photorécepteur possède des pigments photosensibles qui absorbent les photons incidents si ceux-ci ont une énergie adéquate. Il s'en suit une série de réactions biochimiques et électrophysiologiques qui conduisent à la production d'un signal électrique : le potentiel récepteur.

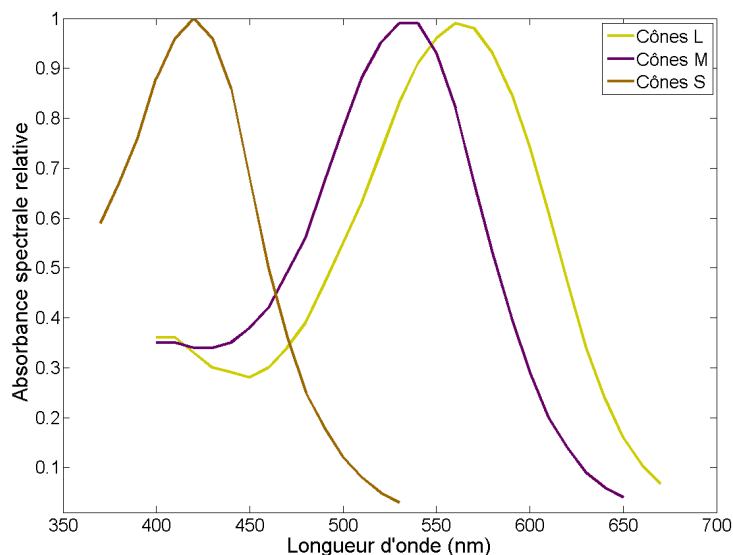


FIG. 2.5 – Spectre d'absorbance spectrale des cônes [3]

Seuls les cônes interviennent dans le codage de la couleur. L'homme en possède trois types présentant chacun une sensibilité différente en fonction de la longueur d'onde (figure 2.5). Les cônes S vont être plus sensibles aux courtes longueurs d'onde du visible (short), les cônes M aux moyennes (medium) et les cônes L aux grandes (long). La réponse des cônes est gouvernée par le principe d'univariance : le même potentiel récepteur peut être généré en activant un cône avec des longueurs d'onde et/ou des intensités lumineuses différentes. Un seul type de cône n'est donc pas suffisant pour provoquer la vision des couleurs. C'est en comparant les potentiels récepteurs émis par des cônes de type différents que l'information spectrale de la lumière incidente est codée.

Ces comparaisons entre les réponses des différents cônes sont réalisées par une série d'autres cellules composant la couche granuleuse interne superposée à celle des récepteurs. Toute l'information visuelle est ensuite transmise aux cellules ganglionnaires dont les axones arrivent dans la partie postérieure du cerveau où se fera le traitement. Il est intéressant de noter que contrairement à ce que l'on pourrait penser, la lumière traverse les couches de cellules avant d'atteindre les cellules

photosensibles.

Certains individus peuvent avoir des cônes qui présentent des défauts de fonctionnement parce que, par exemple, leurs pigments photosensibles sont absents ou altérés. Les cônes en question ne peuvent donc pas assurer la transduction visuelle. Dans ce cas, la vision des couleurs est altérée par rapport à des individus trichromates : on parle de dyschromatopsie. Les daltoniens sont des individus qui peuvent être protanopes (cônes L défailants) ou deutéranopes (cônes M). Les tritéranopes sont des individus dont les cônes S sont défailants.

2.1.3 Mesurer la couleur

La couleur est une grandeur tri-dimensionnelle. Dans le langage, nous avons besoin de trois termes pour la décrire :

- un pour la *clarté* : de sombre à clair
- un pour caractériser la *teinte* : bleu, rouge, vert...
- un pour la *saturation*, c'est-à-dire le degré de coloration : vif ou terne.

Mathématiquement, la couleur se caractérise par trois valeurs qui correspondent à un point dans un espace colorimétrique donné.

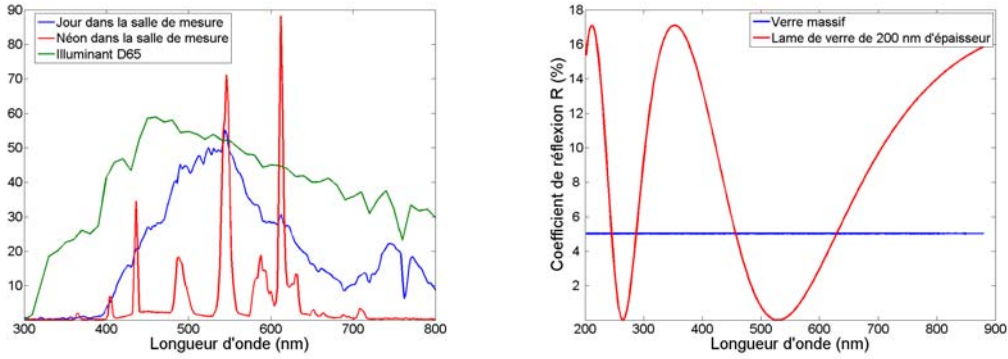
Suite à ce qui a été exposé dans la partie 2.1.2, mesurer la couleur va nécessiter de caractériser la lumière utilisée, de déterminer la réponse spectrale du matériau à la lumière et de modéliser la réponse du système visuel.

Dans un premier temps, il faut mesurer la distribution spectrale de la lumière. Un spectromètre permet de réaliser cette mesure. La figure 2.6(a) montre la distribution spectrale $S(\lambda)$ de deux sources différentes. Comparer des mesures de couleurs réalisées dans des conditions différentes va nécessiter la mise en place d'illuminants de référence. La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a défini des illuminants standards. Pour tous les résultats de colorimétrie présentés sur les lustres dans ce travail, c'est l'illuminant D65, correspondant à la lumière du jour en extérieur, qui a été utilisé (figure 2.6(a)).

La deuxième étape consiste à caractériser les propriétés optiques du matériau : sa capacité à réfléchir la lumière par exemple. Il s'agit de mesurer le flux ϕ_r de la lumière réfléchi par l'échantillon et de le diviser par flux ϕ_i de la lumière qui est envoyée sur l'échantillon pour chaque longueur d'onde (λ). On obtient alors un spectre de réflexion $R(\lambda)$:

$$R(\lambda) = \frac{\phi_r(\lambda)}{\phi_i(\lambda)} \quad (2.3)$$

La figure 2.6(b) donne un exemple de deux spectres de réflexion. Il s'agit des spectres de réflexion pour un matériau d'indice $n = 1.5$ (du verre par exemple)



(a) Distribution spectrale de différentes sources

(b) Coefficients de réflexion

FIG. 2.6 – Exemples de caractérisations optiques de sources et de matériaux

dans la direction spéculaire à un angle de 45° . Le matériau est le même dans les deux cas mais sa structuration est différente. Dans le premier cas, il s'agit de verre massif et dans le second d'une lame de 200 nm d'épaisseur. Cet exemple illustre le fait déjà évoqué que le résultat de l'interaction entre la lumière et la matière ne dépend pas uniquement de la composition chimique de la matière mais bien aussi de sa structuration. Un même matériau structuré de manières différentes présentera des réponses différentes à une stimulation par de la lumière. La lumière réfléchiée par un objet et qui arrive sur la rétine possède une distribution spectrale $U(\lambda)$ donné par :

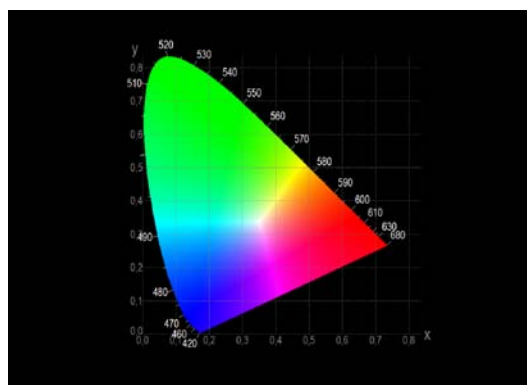
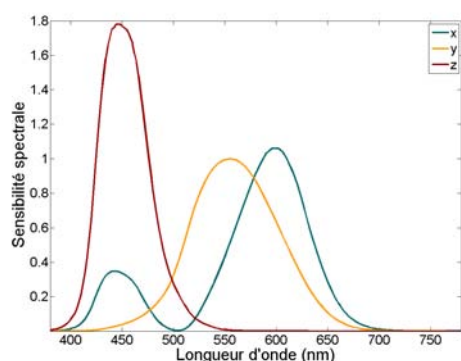
$$U(\lambda) = S(\lambda) \times R(\lambda) \quad (2.4)$$

Enfin il faut modéliser la réponse du système visuel de l'observateur. Pour cela, la CIE a défini des espaces colorimétriques associés à un observateur de référence. Trois fonctions colorimétriques sont nécessaires pour modéliser la réponse de l'oeil humain. Ces fonctions ont été déterminées à partir d'expériences d'égalisations colorées réalisées par des sujets trichromates.

Dans l'ensemble du travail présenté ici, l'espace colorimétrique choisi est l'espace CIE 1931. Les fonctions colorimétriques \bar{x} , \bar{y} et \bar{z} (figure 2.7(a)) permettent de calculer trois valeurs primaires X , Y et Z :

$$X = K \int U(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad Y = K \int U(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad Z = K \int U(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (2.5)$$

$$K = \frac{100}{\int S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad (2.6)$$



(a) Fonctions colorimétriques de l'espace CIE 1931 [4] (b) Diagramme de chromaticité CIE 1931

FIG. 2.7 – L'espace CIE 1931

A partir de ces valeurs, il est possible de calculer les coordonnées chromatiques x , y et Y d'une couleur dans cet espace (équations 2.7). Le calcul de ses trois coordonnées a pour but de reproduire le traitement effectué par le système visuel. Par transduction, toute l'information spectrale de la lumière incidente, $U(\lambda)$, se trouve réduite à trois valeurs. Cette réduction de l'information spectrale, conséquence du principe d'univariance, provoque le phénomène de *métamérisme*. Deux lumières ayant des distributions spectrales différentes peuvent provoquer la même sensation colorée et être décrites par les mêmes coordonnées x , y et Y .

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X + Y + Z} \\ y = \frac{Y}{X + Y + Z} \end{cases} \quad (2.7)$$

La représentation de la couleur dans l'espace CIE 1931 se fait sur un diagramme de chromaticité (figure 2.7(b)) reportant la chrominance (x, y) en deux dimensions, à luminance Y constante. Cet espace a été choisi ici en raison de son utilisation courante et de son efficacité pour représenter visuellement des évolutions de couleur.

Exemple de résultat de mesure de la couleur

La figure 2.8 présente le spectre $U(\lambda)$ de la lumière réfléchiée par une lame de verre de 200 nm en direction spéculaire à 45°, dont le spectre de réflexion est donné à la figure 2.6(b), pour les différentes sources de lumière présentées dans la figure 2.6(a). A partir de ces spectres, le calcul des coordonnées chromatiques défini par

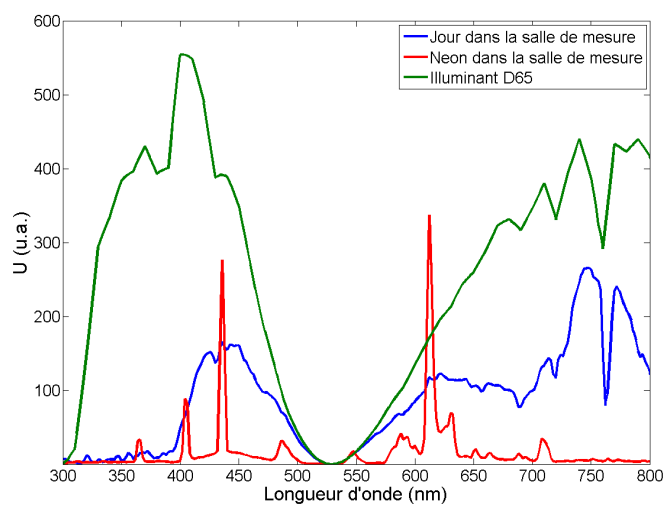


FIG. 2.8 – Distribution spectrale de la lumière réfléchiée en direction spéculaire à 45° par une lame de verre de 200 nm pour différentes sources

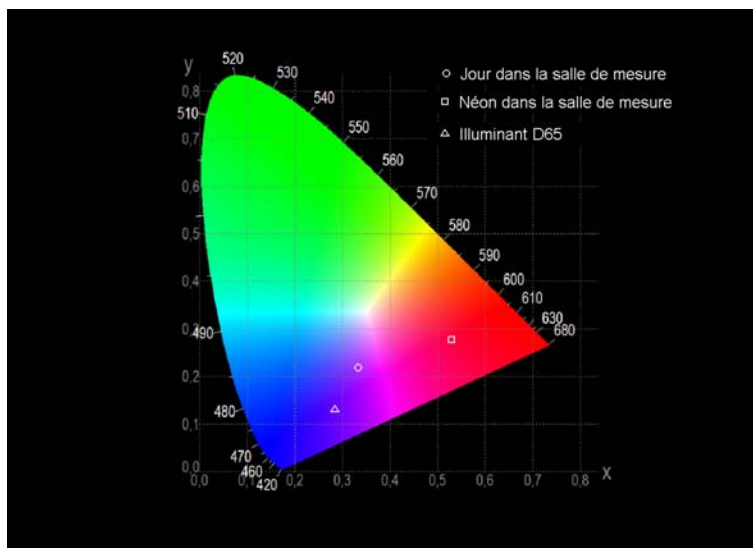


FIG. 2.9 – Couleur obtenue par réflexion spéculaire à 45° sur une lame de verre de 200 nm pour différentes sources

les équations précédentes permet de caractériser la couleur de la lame pour chaque source par un point dans le diagramme CIE 1931.

Sur la figure 2.9, l'influence de la source de lumière sur la couleur est clairement visible illustrant une nouvelle fois que la couleur est un phénomène complexe et que celle-ci ne dépend pas seulement de la nature du matériau éclairé.

2.1.4 Les abus de langage

Une description rigoureuse de la couleur dans le langage courant représente un fort investissement comme il l'a été montré dans la partie 2.1.1. Pour rendre le discours plus simple, les chercheurs se laissent aussi aller à des abus de langage. Le but de cette partie est de pointer ces abus et d'en expliquer la teneur.

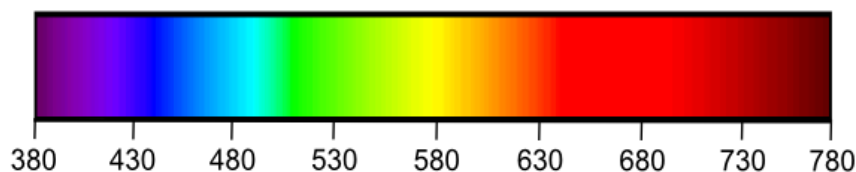


FIG. 2.10 – Sensation colorée produite par une lumière monochromatique dont la longueur d'onde est donnée en nm

L'exemple le plus probant dans ce domaine est l'utilisation de l'image colorée du spectre de la lumière visible (figure 2.1.4). Que nous dit cette image ? De manière rigoureuse, elle donne une idée de la sensation colorée que chacune des stimulations monochromatiques va procurer à l'observateur qui la reçoit. La stimulation des photorécepteurs par une lumière monochromatique ayant une longueur d'onde de 570 nm va produire une sensation colorée correspondant à la couleur jaune.

Il est cependant faux de dire que le visible est composé de toutes les couleurs. Cette mésinterprétation de la figure 2.1.4 conduit à penser que chaque longueur d'onde possède une couleur et que la couleur d'un objet correspond en quelque sorte à la somme pondérée des couleurs qui composent le spectre de la lumière qu'il réfléchit. La lumière transporterait donc un "message coloré" au même titre qu'une information spectrale.

Or, comme cela a été décrit dans les parties précédentes, la couleur n'intervient qu'en bout de traitement des informations reçues par le cerveau. La transduction visuelle et le traitement réalisé par le cerveau qui aboutit à la création de la

sensation coloré peuvent être représentés de manière mathématique comme une fonction qui s'applique à une distribution spectrale $U(\lambda)$ pour produire un vecteur C de dimension 3 dans un espace colorimétrique :

$$f : U(\lambda) \mapsto C = f(U(\lambda)) \quad (2.8)$$

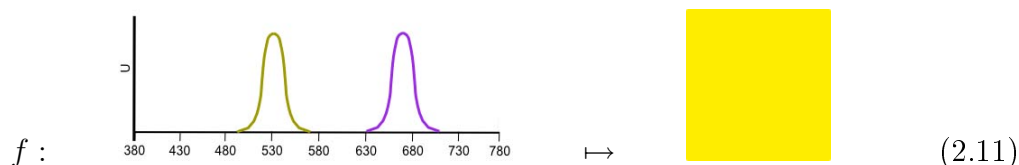
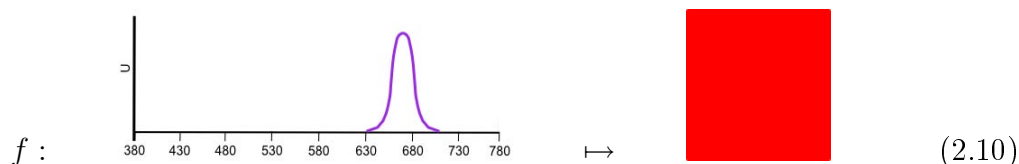
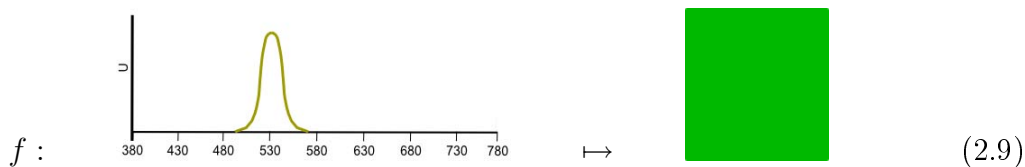
La propriété essentielle de la fonction f qui vient d'être définie est qu'elle n'est pas injective. Cela est dû au principe d'univariance des récepteurs de la rétine. Par ailleurs, l'application f traduit le fait que c'est le bouquet de longueurs d'onde – et non pas chaque longueur d'onde séparément – qui est reçu et traité simultanément par les récepteurs.

Chaque onde de longueur d'onde donnée ne vient pas exciter qu'un seul type de récepteur mais bien tous à la fois dans des proportions différentes. Encore récemment, il n'était pas rare de trouver à la place de la dénomination S, M et L des cônes la dénomination B, V et R pour bleu, vert et rouge comme si par exemple les courtes longueurs d'ondes avaient un récepteur spécialisé, le cône "bleu". La réponse d'un récepteur quel qu'il soit est une réponse globale à l'ensemble des longueurs d'onde représentées dans la distribution spectrale de la lumière incidente.

La lumière, quelle qu'elle soit, n'a pas de couleur de la même manière que l'herbe n'est pas verte. Les courtes longueurs d'ondes ne sont pas bleues. Elles ont la qualité de pouvoir déclencher la production d'une sensation colorée identifiée à la couleur bleue lorsqu'elles composent seules la distribution spectrale de la lumière arrivant sur les récepteurs de la rétine.

Par ailleurs, combien de fois peut-on entendre que tel matériau absorbe dans le rouge et que tel autre présente un pic de réflexion dans le vert ? Au lieu de "rouge" et "vert", il est plus juste de parler respectivement de grande et moyenne longueur d'onde du visible.

La présentation de la synthèse additive des couleurs est aussi un exemple de ces raccourcis. L'interprétation commune peut être résumée par : une lumière verte plus une lumière rouge donne une lumière jaune. La description rigoureuse est plus subtile. Une lumière dont la distribution spectrale ne présente que des longueurs d'ondes comprises entre 490 et 560 nm et une autre entre 630 et 700 nm induisent chez l'observateur des sensations colorées identifiées respectivement comme la couleur verte et la couleur rouge. L'utilisation de la fonction f définie ci-dessus permet d'écrire alors les équations 2.9 et 2.10 correspondantes. Par contre lorsqu'une lumière présente une distribution spectrale égale à la somme des deux précédentes, la sensation colorée produite est identifiée comme la couleur jaune (équation 2.11). Rigoureusement, ce sont les distributions spectrales, et non les couleurs, qui s'ajoutent et la distribution obtenue provoque une sensation colorée nouvelle.



La couleur n'existe pas sans un observateur et ne préexiste donc pas à l'analyse effectuée par le cerveau. La rigueur impose de ne parler de couleur que pour le résultat final du processus, c'est-à-dire la reconnaissance de la sensation colorée. Il ne faudrait donc introduire dans le langage aucun terme correspondant à la couleur lorsque l'on décrit la lumière, l'interaction lumière-matière ou les récepteurs par exemple.

2.2 Les instruments de mesure

Deux instruments de mesure ont été utilisés pour caractériser les propriétés optiques et colorimétriques des céramiques lustrées. Dans cette partie, leur principe de fonctionnement est décrit ainsi que les procédures utilisées pour normaliser les mesures effectuées.

2.2.1 La sphère intégrante

La sphère intégrante est un appareil de mesure placé sur un spectromètre commercial Cary 5. Cet appareil permet de mesurer entre autres le spectre de réflexion totale d'un échantillon en intégrant la réflexion diffuse.

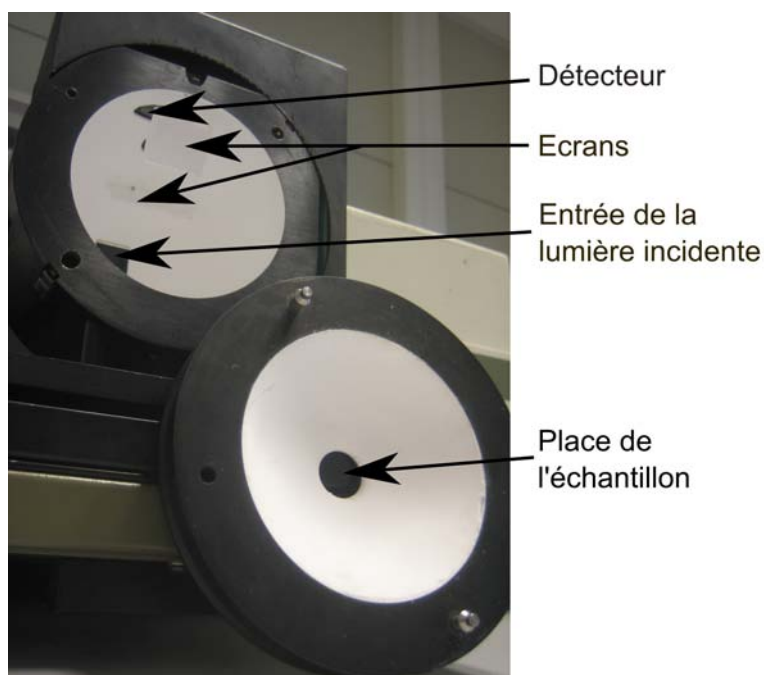


FIG. 2.11 – La sphère intégrante

La surface interne de la sphère est recouverte d'un revêtement diffusant à facteur de réflexion \mathcal{R} élevé (figure 2.11). Lorsque la source est à l'intérieur de la sphère, on montre que l'éclairage indirect, c'est-à-dire l'éclairage en un point de la sphère qui n'est pas éclairé directement par la source, est donné par [5] :

$$E_{ind} = \frac{\mathcal{R}}{1 - \mathcal{R}} \frac{1}{4\pi R^2} \phi_{source} \quad (2.12)$$

où R est le rayon de la sphère et ϕ_{source} le flux émis par la source.

Le principe de la mesure est présenté sur la figure 2.12. La première étape consiste à prendre une ligne de base en mettant, à la place de l'échantillon (en vert) en position D (pour Diffus seul), un diffuseur parfait de facteur de réflexion R_{DP} . Le diffuseur est alors dans un plan perpendiculaire à la direction de la lumière incidente (trait rouge épais). L'éclairage mesuré est

$$E_1 = \frac{\mathcal{R}}{1 - \mathcal{R}} \frac{1}{4\pi R^2} R_{DP} \phi_{source} \quad (2.13)$$

Le diffuseur parfait est alors remplacé par l'échantillon et une nouvelle mesure a lieu. Pour obtenir le spectre de réflexion R_D de l'échantillon en position D, l'éclairage mesuré avec l'échantillon

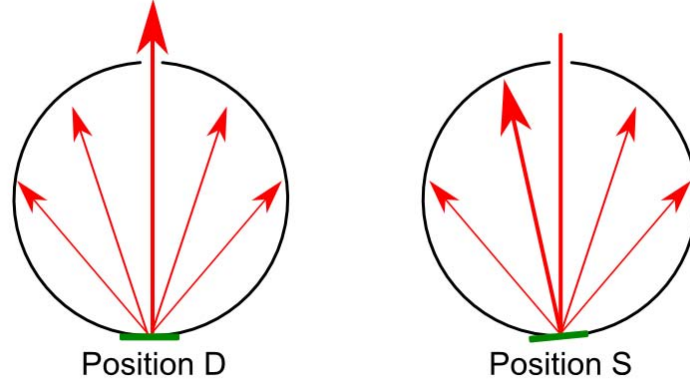


FIG. 2.12 – Schéma en coupe de la sphère intégrante

$$E_D = \frac{\mathcal{R}}{1 - \mathcal{R}} \frac{1}{4\pi R^2} R_D \phi_{source} \quad (2.14)$$

est divisé par celui obtenu avec le blanc de référence et :

$$R_D = \frac{E_1}{E_D} R_{DP} \quad (2.15)$$

Dans cette position D, l'angle d'incidence $\theta_i = 0^\circ$ et la direction de réflexion spéculaire est la direction de rétrodiffusion. La lumière réfléchie dans cette direction quitte la sphère et n'est donc pas prise en compte.

Dans un deuxième temps, l'échantillon est placé dans la position S (pour Spéculaire). Il se trouve dans un plan décalé de quelques degrés par rapport au plan perpendiculaire au rayon incident. La lumière réfléchie par l'échantillon en direction spéculaire (en rouge épais) est donc intégrée aux mesures de l'éclairement E_S et E_2 et le coefficient de réflexion R_S est donné par :

$$R_S = \frac{E_2}{E_S} R_{DP} \quad (2.16)$$

Le blanc de référence est un diffuseur supposé parfait pour lequel $R_{DP} = 1$. A partir des deux mesures effectuées en position D et S, on peut facilement déduire le coefficient de réflexion de l'échantillon dans la direction spéculaire :

$$R_{spec} = R_S - R_D \quad (2.17)$$

Compte tenu du décalage de l'échantillon, le spectre de réflexion ainsi obtenu correspond au spectre de réflexion dans la direction spéculaire pour un angle d'incidence de 3° .

2.2.2 Le goniospectrophotomètre

Description de l'appareil

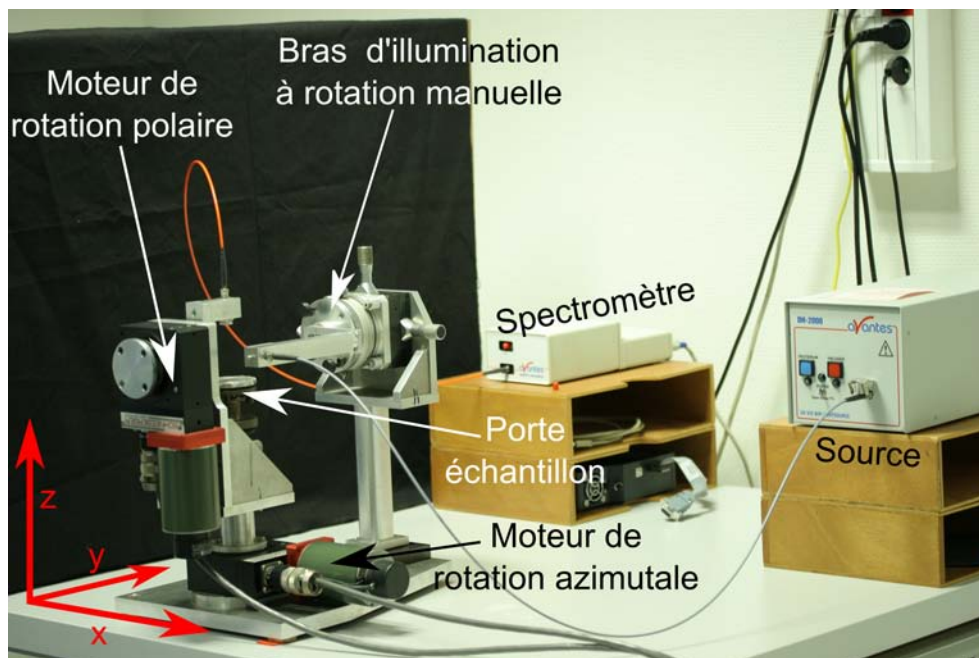


FIG. 2.13 – Le goniospectrophotomètre

Le goniospectrophotomètre est un appareil mis au point au sein de l'équipe qui permet de mesurer la lumière réfléchie ou transmise par un échantillon dans des configurations diverses :

- des mesures spectrales en fixant les directions d'incidence et de détection ;
- des cartes de réflexion pour une longueur d'onde donnée et à incidence fixe.

Pour cela, l'appareil se compose d'un module mécanique qui comprend deux bras mobiles (figures 2.13 et 2.14). Le premier bras supporte la fibre d'illumination (en bleu) et peut être orienté manuellement par rotation autour de l'axe y . Ce mouvement permet de définir l'angle d'incidence θ_i de la lumière sur l'échantillon. Le second bras supporte la fibre de détection (en rouge). Deux moteurs déplacent ce bras, le premier réalisant une rotation polaire autour de l'axe y et le second une rotation azimutale autour de l'axe z . La position du bras est ainsi repérée à l'aide de deux angles θ_r et φ_r définissant la direction de réflexion. L'encombrement relatif des deux bras limite l'exploration des directions de l'espace en réflexion notamment lorsque l'angle d'incidence est inférieur à 20° . L'échantillon est placé sur une platine dont l'assiette est réglable. La taille de la platine et la configuration des bras ne permettent pas d'étudier des échantillons d'une taille supérieure à 10

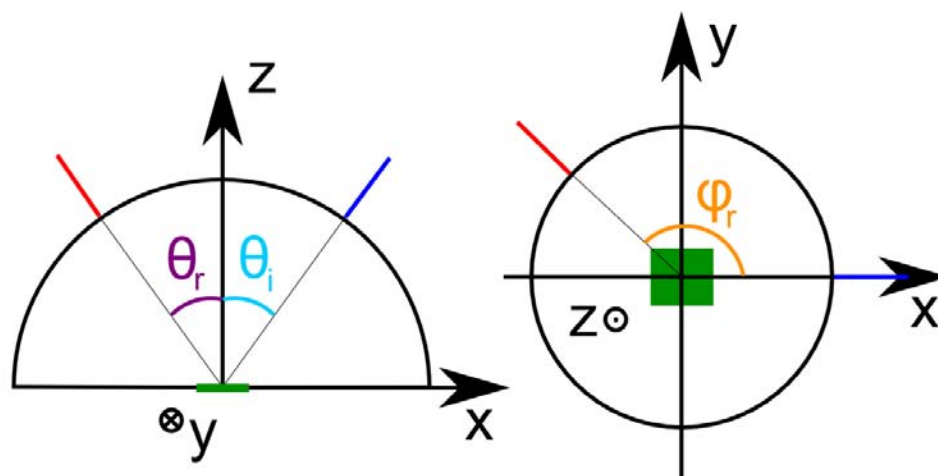


FIG. 2.14 – Vue schématique du goniospectrophotomètre

cm.

Le module spectrophotométrique se compose d'une source DH2000 combinant une lampe deutérium qui couvre principalement l'ultra-violet (180 - 650 nm) et une lampe halogène émettant dans le visible et l'infra-rouge proche (350 - 880 nm) dont les distributions spectrales sont présentées figure 2.15. Bien que le but de ce travail soit d'étudier les propriétés optiques des lustres et que celles-ci ne dépendent que de la gamme de longueur d'ondes visibles, les mesures présentées dans cet ouvrage ont été réalisées avec la combinaison des deux lampes. Cela permet d'obtenir plus d'informations sur la structure induisant les propriétés observées.

Une fibre optique d'illumination conduit le faisceau incident vers l'échantillon et la fibre de détection collecte le faisceau réfléchi et le transporte vers le spectrophotomètre SD2000. Celui-ci est constitué d'un monochromateur à champ plan équipé d'un réseau placé en amont d'une barrette CCD. L'acquisition par les photodiodes se fait en temps réel et le réseau permet de couvrir une gamme spectrale allant de 175 à 880 nm. Les fibres optiques sont couplées à des lentilles de collimation afin d'obtenir un faisceau quasi parallèle.

Pour effectuer les mesures, un diaphragme de 1 mm de diamètre est placé devant la lentille sur le bras d'illumination. La tâche de lumière sur l'échantillon a alors un diamètre d'environ 3 mm.

Procédure de normalisation des mesures

Le spectrophotomètre mesure le flux de lumière ϕ_r reçu dans la direction (θ_r, φ_r) . La normalisation des mesures a pour but de produire un spectre de réflexion bi-directionnelle $R(\theta_i, \varphi_i, \theta_r, \varphi_r)$:

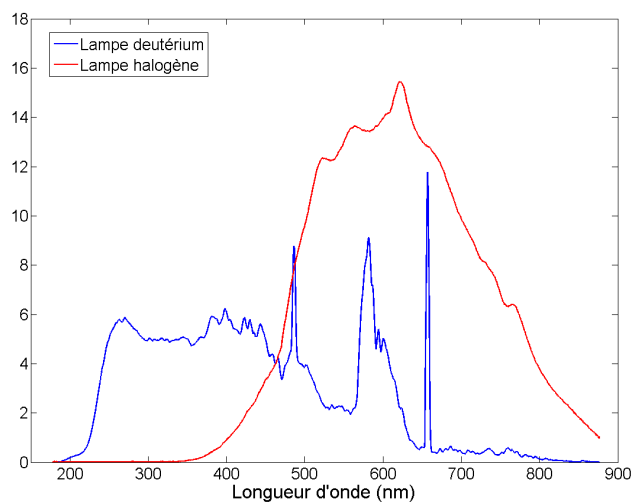


FIG. 2.15 – Distribution spectrale des deux lampes utilisées avec le goniospectrophotomètre

$$R(\theta_i, \varphi_i, \theta_r, \varphi_r) = \frac{\phi_r(\theta_r, \varphi_r)}{\phi_i(\theta_i, \varphi_i)} \quad (2.18)$$

où $\phi_i(\theta_i, \varphi_i)$ est le flux incident sur l'échantillon. Deux méthodes existent pour déterminer le flux incident sur l'échantillon : la mesure de la trace directe ou l'utilisation d'un blanc de référence.

La mesure de la trace directe est la plus simple car elle ne fait pas intervenir d'interaction avec un matériau contrairement à l'autre méthode. Il s'agit de mettre les fibres face à face ($\theta_r = \theta_i = 90^\circ$ et $\varphi_r = 180^\circ$). Le détecteur reçoit alors directement le flux incident ϕ_i . Le problème de ce procédé vient du fait que le flux incident est trop intense et que les photodiodes sont saturées. La solution consiste à placer entre les fibres une densité qui va absorber une partie du flux et dont les propriétés d'absorption sont connues. Le flux incident se calcule alors à partir du flux mesuré ϕ_{TD} et de la valeur d de la densité mesurée à l'aide d'un spectromètre Cary 5 :

$$\phi_i = \phi_{TD} 10^d \quad (2.19)$$

Cependant, cela ne permet pas de résoudre complètement le problème car la densité en verre absorbe entièrement toutes les ondes dont la longueur d'onde est inférieure à 400 nm ne permettant pas de réaliser la normalisation sur l'ensemble de la bande d'intérêt : 200 - 880 nm.

L'autre méthode utilise un blanc de référence qui est un diffuseur lambertien supposé parfait. La luminance d'un tel diffuseur est constante quel que soit la direction d'observation et égale à

$$L = \frac{E_i}{\pi} \quad (2.20)$$

où E_i est l'éclairement reçu par le diffuseur. Par ailleurs, la fonction de réflexion diffuse bi-directionnelle (BRDF) est définie comme étant le rapport entre la luminance réfléchi dans une direction par un échantillon et l'éclairement incident sur cet échantillon. En utilisant les relations entre les différentes grandeurs photométriques, on obtient que :

$$BRDF(\theta_i, \varphi_i, \theta_r, \varphi_r) = \frac{\phi_r(\theta_r, \varphi_r)}{\phi_i(\theta_i, \varphi_i) d\Omega_r \cos(\theta_r)} \quad (2.21)$$

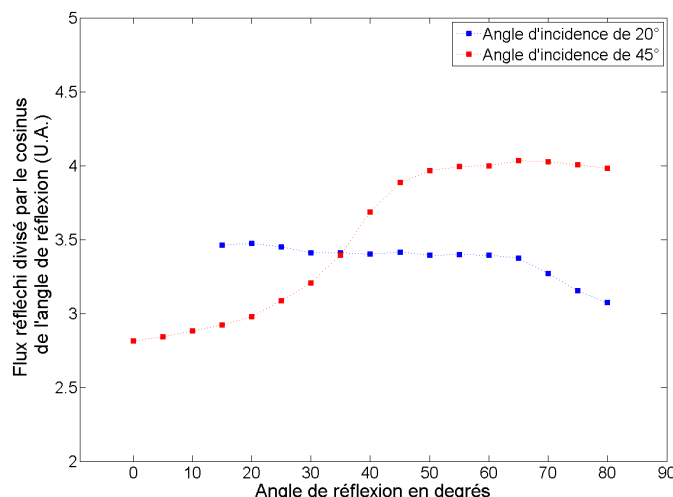


FIG. 2.16 – Evolution du coefficient A (équation 2.22) en fonction de l'angle θ_r pour des incidences θ_i de 20° et 45° à une longueur d'onde de 500 nm

Dans le cas d'un diffuseur lambertien, la BRDF a une valeur constante de $1/\pi$. Ainsi le flux $\phi_{rb}(\theta_r, \varphi_r)$ est donné par

$$\phi_{rb}(\theta_r, \varphi_r) = \frac{\phi_i d\Omega_r \cos(\theta_r)}{\pi} = A \cos(\theta_r) \quad (2.22)$$

où A est théoriquement une constante quelle que soit la direction (θ_r, φ_r) . En observant la figure 2.16, on constate que le coefficient A est quasi-constant lorsque $\theta_i = 20^\circ$ mais pas du tout pour $\theta_i = 45^\circ$. Le blanc utilisé n'est donc pas parfaitement

lambertien. Après avoir réalisé des séries de mesures sur ce blanc de référence, il est possible de conclure que le blanc se comporte de manière quasi-lambertienne lorsque l'angle d'incidence θ_i est inférieur à 25° et que l'angle de réflexion θ_r reste inférieur à 60° .

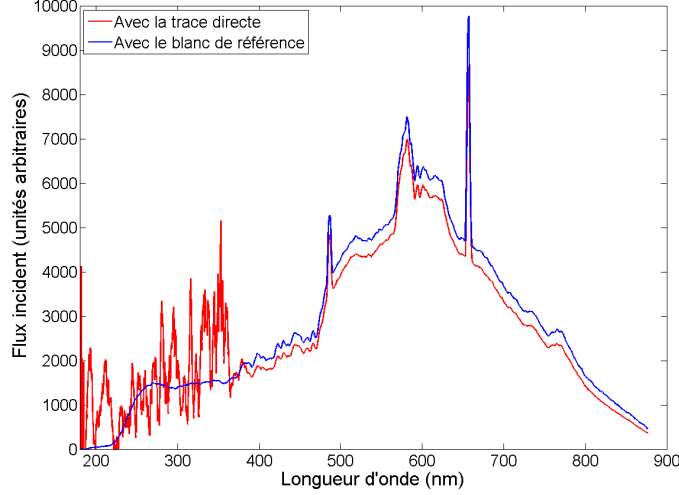


FIG. 2.17 – Spectres ϕ_i obtenus avec chaque méthode

Le but des deux méthodes est de déterminer le flux incident ϕ_i . La figure 2.17 présente les spectres ϕ_i obtenus avec chacune des méthodes. En utilisant les équations 2.19 et 2.22, il est possible de vérifier que

$$\Xi = \frac{\phi_{rb} 10^{-d} \pi}{\phi_{TD} d\Omega_r \cos(\theta_r)} \quad (2.23)$$

est en théorie égal à 1. Or, en observant que les deux spectres de la figure 2.17 ne se superposent pas, on voit que ce n'est pas exactement le cas. Le problème se pose alors de savoir comment obtenir une valeur fiable de ϕ_i . D'un côté, la méthode de la trace directe est celle qui introduit le moins d'erreurs mais elle ne nous permet pas d'obtenir les valeurs de ϕ_i pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm. De l'autre, la méthode du blanc de référence nous fournit le spectre complet de ϕ_i mais l'intensité obtenue n'est pas fiable car le blanc n'est pas un diffuseur lambertien parfait.

La procédure utilisée consiste alors à combiner les deux méthodes pour reconstruire la partie de ϕ_i calculée à partir de ϕ_{TD} pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm. Il s'agit de faire une mesure en trace directe puis une autre sur le blanc de référence en direction spéculaire à 20° et de calculer le coefficient Ξ . En faisant

la moyenne de Ξ sur la gamme de longueur d'ondes allant de 400 à 500 nm, on obtient un coefficient que l'on peut appliquer à la mesure de ϕ_{rb} entre 175 et 400 nm afin de compléter la partie manquante de ϕ_{TD} . Le flux ϕ_i est donc celui calculé à partir de la trace directe pour les longueurs d'onde supérieures à 400 nm et un flux calculé à partir de ϕ_{rb} pour les autres longueurs d'onde.

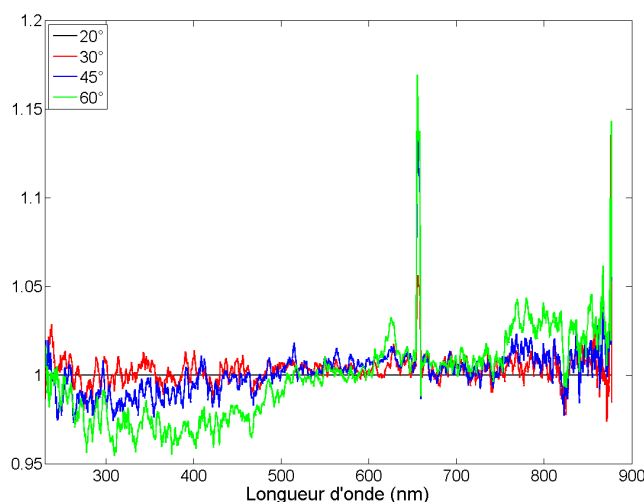


FIG. 2.18 – Rapport entre le spectre de réflexion par le blanc de référence mesuré en direction spéculaire à un angle donné et celui mesuré à 20°

Une autre difficulté apparaît alors lorsque l'on réalise des mesures dans différentes directions (θ_r, φ_r) . Le mouvement du bras entraîne un déplacement de la fibre de détection qui présente des courbures différentes pour différentes direction (θ_r, φ_r) . Or, il a été constaté que ces variations entraînent des modifications dans le transport du faisceau lumineux et induisent des modifications spectrales importantes [6]. Ces modifications sont présentées sur la figure 2.18 sur laquelle sont représentés les rapports entre les spectres mesurés sur le blanc de référence en direction spéculaire à 30° , 45° et 60° et celui mesuré à 20° pris comme référence. La variation devient plus importante lorsque l'angle θ_r augmente et est surtout marquée à 60° pour les longueurs d'onde inférieures à 500 nm, pour une petite bande autour de 620 nm et pour les longueurs d'onde supérieures à 750 nm. On utilise donc les mesures effectuées sur le blanc de référence à différents angles pour calculer un coefficient de correction spectral (donné sur la figure 2.18) en prenant comme référence le spectre mesuré sur le blanc en direction spéculaire à 20° .

La dernière modification concerne la prise en compte des raies d'émission de Balmer H_α et H_β respectivement à 486 nm et 656 nm dues à la lampe deutérium.

Comme la normalisation de ces deux raies ne se fait pas correctement de par la variation de leur intensité, une interpolation des spectres a lieu sur quelques nanomètres autour de ces longueurs d'onde afin de ne pas faire apparaître des artéfacts dans les spectres de réflexion bi-directionnelle.

2.3 Les lustres et leurs couleurs

Les lustres se sont distingués parmi les céramiques et autres poteries grâce à leurs propriétés optiques et leurs couleurs changeantes. Jusqu'à présent, la caractérisation optique précise de ces effets est toujours restée marginale dans la littérature et, comme il l'a été rappelé dans la partie 1.3.4, le vocabulaire employé dans ce but prête à confusion.

Dans cette section, les spectres de réflexion mesurés sur les échantillons avec les instruments qui viennent d'être présentés vont permettre de caractériser les propriétés optiques des lustres et de vérifier les hypothèses émises sur la nature des phénomènes mis en cause dans la production de ces effets.

2.3.1 La variation spéculaire/diffus

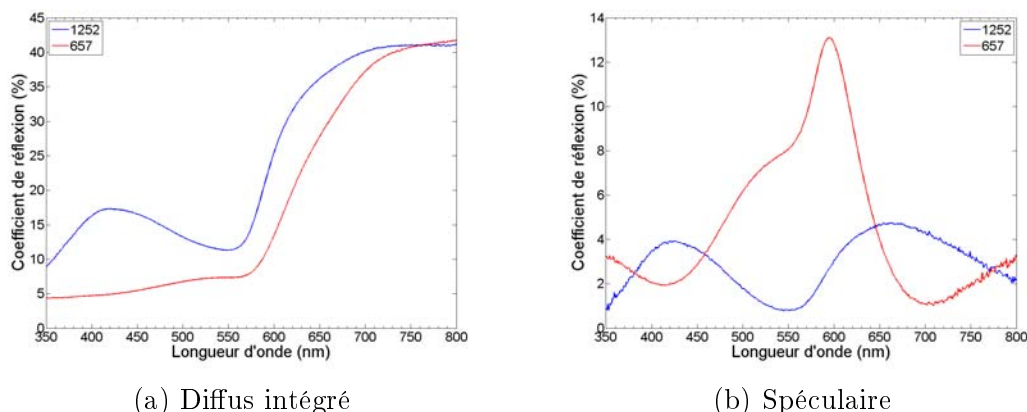


FIG. 2.19 – Spectres de réflexion mesurés à la sphère intégrante

L'effet optique le plus remarquable des céramiques lustrées est le changement de couleur observé entre la direction spéculaire et les directions diffuses. Dans presque toutes les directions, un lustre apparaît mat et sa couleur est assez sombre, généralement rouge ou marron. Dans la direction spéculaire, tout change. Les couleurs sont vives, très brillantes et présentent un aspect métallique. Plusieurs exemples illustrant cet effet sont proposés sur les figures 2.21 et 2.22. Alors que la

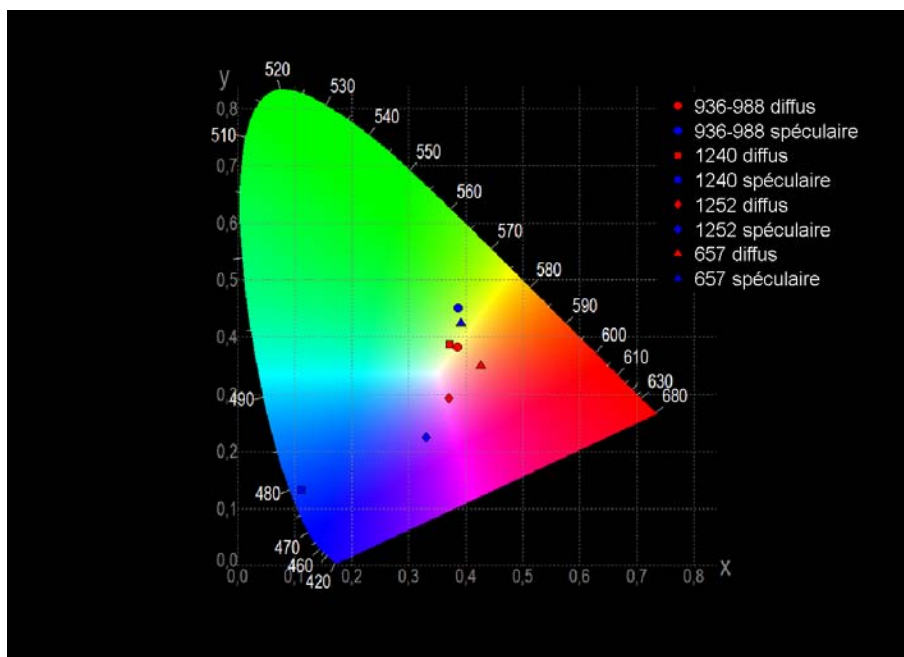


FIG. 2.20 – Mesures de couleurs réalisées à la sphère intégrante en diffus et en spéculaire

gamme de couleurs est très restreinte dans la direction diffuse, la couleur dans la direction spéculaire peut être aussi bien bleue turquoise que verte, rose, orange, rouge ou jaune. Il n’y a par ailleurs pas de corrélation entre la couleur présentée dans les directions diffuses et la couleur visible dans la direction spéculaire.

La sphère intégrante est l’instrument qui permet de caractériser le plus facilement cet effet. Une mesure est effectuée en position D et une autre en position S afin d’obtenir d’une part le spectre intégré de réflexion diffuse et d’autre part de calculer le spectre de réflexion dans la direction spéculaire avec la formule 2.17.

Les résultats de telles mesures sont présentés sur les figures 2.19 et 2.20. L’évolution de la couleur est très claire entre la direction spéculaire et le diffus (figure 2.20). Cette figure illustre le fait que deux échantillons qui présentent des couleurs très proches en diffus (936 – 988 et 1240²) peuvent présenter des couleurs complètement différentes dans la direction spéculaire. Les phénomènes à l’origine de la couleur en diffus et en spéculaire sont donc différents.

Ce que l’on observe au niveau de la couleur se comprend en regardant les spectres de la figure 2.19. Le spectre mesuré dans la direction spéculaire sur un

²Les références muséographiques et historiques de chaque échantillon présenté dans cet ouvrage sont données dans l’annexe A



FIG. 2.21 – Photos de céramiques lustrés prises dans une direction de réflexion diffuse (légende en annexe A)



FIG. 2.22 – Photos de céramiques lustrés prises dans la direction de réflexion spéculaire (légende en annexe A)

échantillon donné est très différents de celui correspondant à l'intégration de la réflexion diffuse. De même, alors que les spectres de réflexion diffuse des deux échantillons sont similaires, les spectres correspondant à la réflexion spéculaire mesurés sur ceux-ci sont complètement différents.

2.3.2 Les effets d'iridescence

Dans la littérature sur les lustres, le terme *iridescence* est souvent employé pour décrire des phénomènes différents. Dans ce travail, nous allons définir l'iridescence comme le fait que la couleur d'une céramique lustrée change dans la direction de réflexion spéculaire lorsque l'angle d'incidence de la lumière sur l'échantillon change.

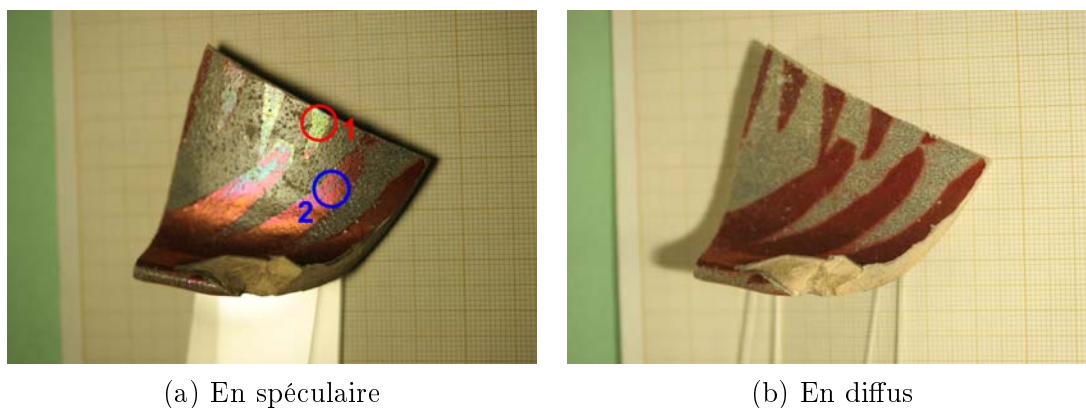


FIG. 2.23 – Images de l'échantillon MAOS 1250d

Les photographies de la figure 2.24 illustrent cet effet de changement de couleur dans la direction spéculaire. Des mesures réalisées avec le goniospectrophotomètre permettent de caractériser ce phénomène. On réalise des mesures de spectres de réflexion dans la direction spéculaire à différents angles : 20°, 30°, 45° et 60°. La figure 2.25³ présente les spectres mesurés sur la partie 1 de l'échantillon 1250d (figure 2.23) et la figure 2.26 leur transposition dans le diagramme de chromaticité CIE1931.

Sur ce diagramme, le phénomène d'iridescence apparaît clairement, la couleur passant successivement du vert au bleu puis au violet lorsque l'angle d'incidence augmente. Cette évolution de la couleur est due à une modification du spectre de réflexion de l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence. Sur la figure 2.25, on assiste en apparence à une translation des spectres de réflexion vers les courtes

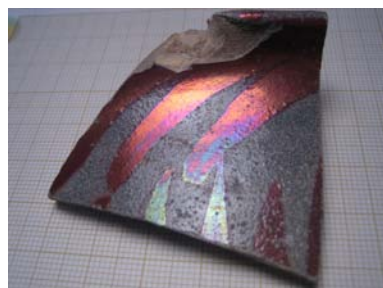
³La légende d'un spectre mesuré dans la direction spéculaire se lit : n° échantillon - n° de la zone de mesure - angle d'incidence θ_i



(a) MAOS 657d à 20°



(b) MAOS 657d à 60°



(c) MAOS 1250d à 20°



(d) MAOS 1250d à 60°



(e) MAOS 1252d à 20°



(f) MAOS 1252d à 60°



(g) MAO 449-422 à 20°



(h) MAO 449-422 à 60°

FIG. 2.24 – Photo de différents échantillons en réflexion spéculaire à différents angles

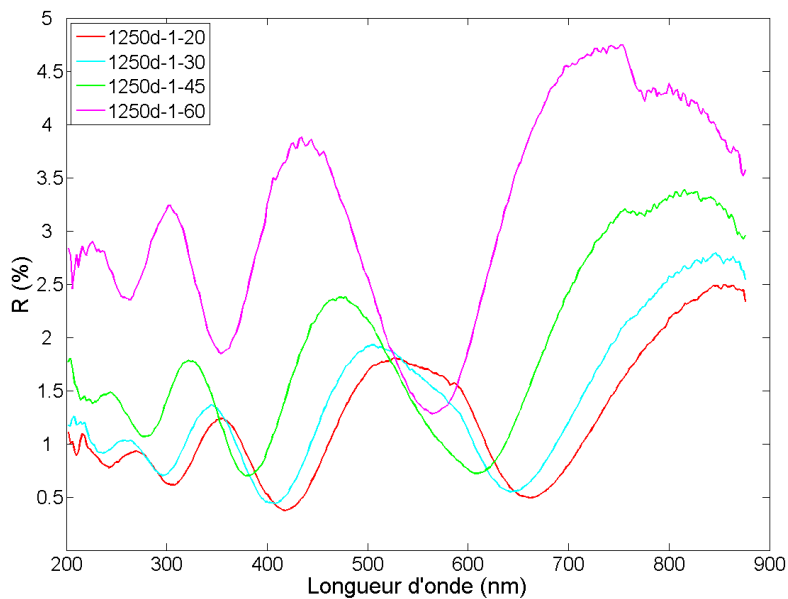


FIG. 2.25 – Spectres de réflexion mesurés sur l'échantillon 1250d en spéculaire à différents angles

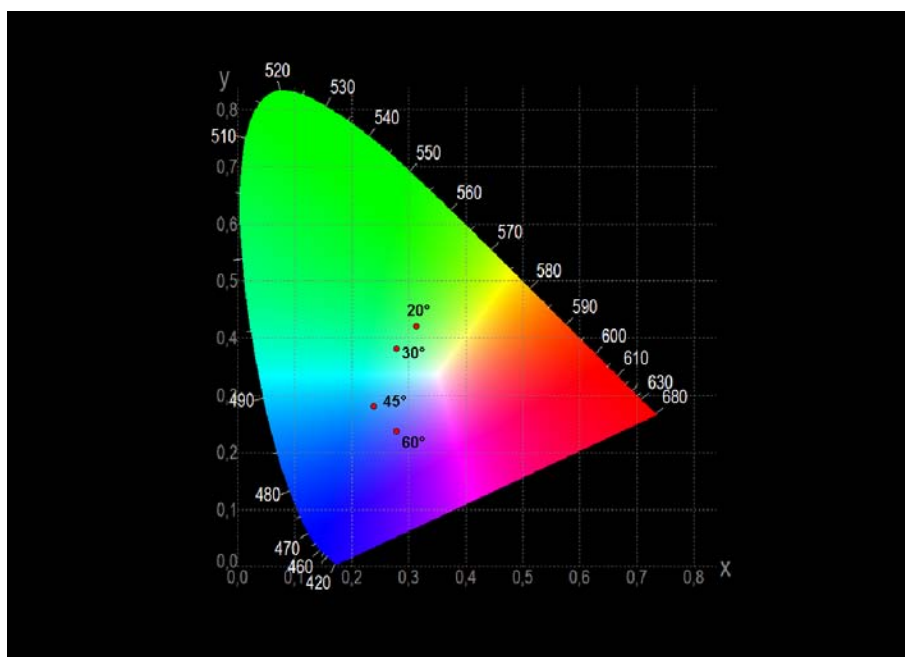


FIG. 2.26 – Colorimétrie pour l'échantillon 1250d en réflexion spéculaire

longueurs d'onde lorsque l'angle d'incidence augmente. Cette observation démontre une nouvelle fois que la composition d'un matériau n'est pas la seule composante qui va influencer sa couleur finale puisque la composition ne change pas lorsque l'angle d'incidence change alors que la couleur, elle, varie.

2.3.3 Bilan sur les effets colorés des lustres

Dans cette partie nous avons décrit les deux effets de couleur principaux des lustres :

- le changement de couleur entre la direction spéculaire et les directions diffuses ;
- le changement de couleur dans la direction spéculaire lorsque l'angle d'incidence varie : l'iridescence.

Les données disponibles sur la composition et la structures des lustres présentées dans la partie 1.3.3 permettaient d'avancer des hypothèses sur l'origine des effets de couleur observés (partie 1.3.4). Les informations tirées des mesures effectuées viennent confirmer ces hypothèses.

En effet, les spectres caractérisant l'effet d'iridescence observé témoignent clairement de la présence d'interférence. L'apparente translation des spectres est une caractéristique de l'effet d'interférence dans une couche mince. En fonction de l'angle d'incidence, pour une épaisseur de couche e ayant un indice n_t , les ondes parcourent des chemins optiques différents. En fonction de la longueur d'onde, certaines interfèrent de manière constructive d'autre de manière destructive créant respectivement des maxima ou des minima dans le spectre.

Les longueurs d'onde pour lesquelles on observe un minima pour une couche mince sont les solutions de l'équation :

$$\sin^2(\theta_i) = n_t^2 - \frac{k^2}{4e^2} \lambda_{min}^2 \quad (2.24)$$

où $k \in \mathbb{N}$. Sur les spectres de la figure 2.25, trois minima apparaissent. Il est donc possible de déterminer si la longueur d'onde des minima varie en fonction de l'angle d'incidence suivant la loi définie par l'équation 2.24 en traçant $\sin^2(\theta_i)$ en fonction de λ_{min}^2 . C'est ce que présente la figure 2.27. Pour chaque groupe de minima, les points sont alignés selon une droite. Les premiers minima correspondent aux plus grandes longueurs d'onde, entre 550 et 650 nm. L'évolution de la longueur d'onde des minima vérifie bien ce qui est attendu pour des effets d'interférence dans une couche mince.

L'étude des trois droites tracées sur la figure 2.27 nous permet de déterminer l'indice optique de la couche n_t à partir de l'ordonnée des droites à l'origine,

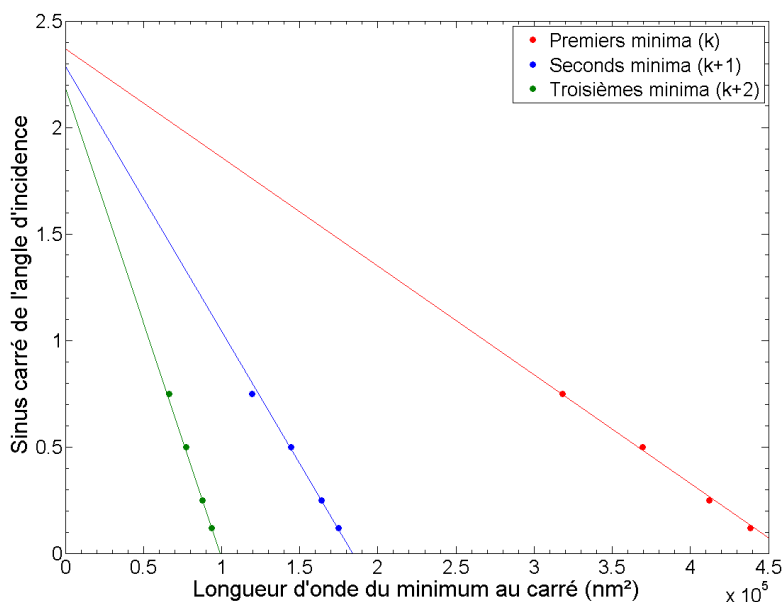


FIG. 2.27 – Graphe correspondant à l'équation 2.24 pour les minima des spectres de la figure 2.25

l'épaisseur e de la couche et la valeur de k . Ces données sont regroupées dans le tableau 2.1.

Minima	n_t	e	k
Premiers	1.539	443 nm	2
Seconds	1.513	425 nm	3
Troisièmes	1.478	426 nm	4

TAB. 2.1 – Données obtenues à partir de l'étude des droites de la figure 2.27

A la différence d'une couche mince diélectrique qui possède un indice constant, la couche responsable des effets d'interférence dans les lustres présente un indice qui varie avec la longueur d'onde. C'est pour cela que l'indice obtenu pour chaque minimum varie et que l'épaisseur déduite est elle aussi variable, l'équation 2.24 n'étant linéaire que si l'indice est constant.

L'effet d'interférence se manifeste dans la direction spéculaire. Il vient donc expliquer l'effet d'iridescence comme nous l'avons vu mais aussi le changement de couleur entre la direction spéculaire et les directions diffuses, dans lesquelles l'effet n'apparaît pas. Il reste donc à expliquer les phénomènes qui vont donner au lustre sa couleur dans les directions diffuses.

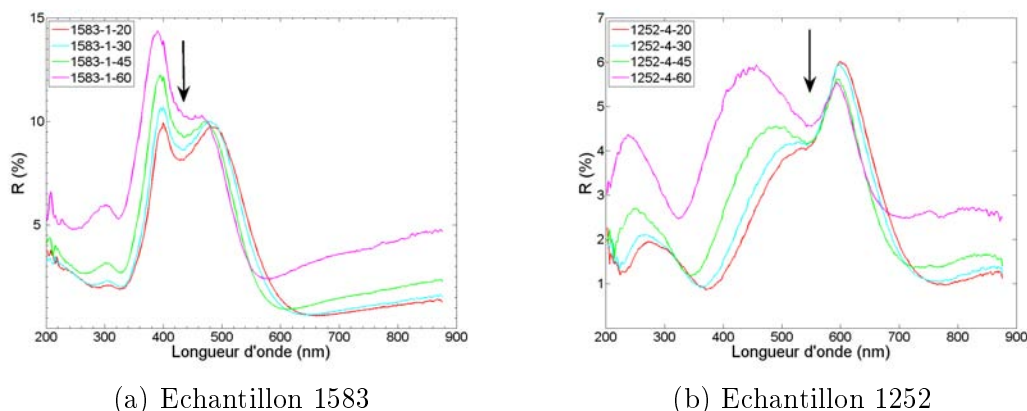


FIG. 2.28 – Spectre de réflexion mesurés en direction spéculaire à différents angles

Il faut reprendre ici les pistes déjà évoquées liées à la composition du lustre. Les nanoparticules présentes dans les couches absorbent une partie de l'énergie incidente au travers du phénomène d'absorption plasmon qui sera détaillé dans la partie 3.3.2. Cette absorption donne aussi lieu à des minima dans les spectres d'absorption mais, pour des particules sphériques et à la différence des minima d'interférence, ceux-ci apparaissent à une longueur d'onde donnée, le phénomène d'absorption étant indépendant de l'angle d'incidence de la lumière.

Les minima dus à l'absorption sont ainsi facilement identifiables sur les spectres de réflexion mesurés pour différents angle d'incidence. La figure 2.28 expose deux exemples de ces mesures. Sur la figure 2.28(a), on observe un minimum fixe dans les spectres vers 430 nm. Pour la figure 2.28(b), un minimum fixe apparaît à 550 nm. Les longueurs d'onde d'occurrence de ces deux minima sont caractéristiques des deux métaux nobles utilisés à savoir l'argent dans le premier cas et le cuivre dans le second comme cela sera détaillé dans la partie 3.3.2.

L'absorption intervient quelle que soit la direction d'incidence de la lumière. La lumière traverse la couche contenant des particules et est partiellement absorbée. Elle est ensuite réfléchi par le fond diffusant et traverse à nouveau la couche absorbante. Le résultat de cette absorption conduit à la production de la couleur dans la direction diffuse de la même manière que les pigments placés sur un fond diffusant vont être à l'origine des couleurs observées sur une peinture.

Les mesures effectuées sur les lustres nous ont permis de caractériser leurs propriétés optiques. Il est alors possible de proposer une définition du lustre basée sur les effets colorimétriques propres à ces objets et pas seulement, comme cela est habituellement le cas [7–9], sur leur structure et la présence de nanoparticules dont découlent ces propriétés :

Une céramique lustrée est une céramique qui présente un changement de couleur entre la couleur observée dans la direction de réflexion spéculaire et celle observée dans toute autre direction. Ce changement de couleur est lié à la présence d'interférence lumineuse dans la direction de réflexion spéculaire due à la présence de nanoparticules métalliques réparties sous forme de couches à la surface de la céramique.

La présence de nanoparticules n'est donc pas suffisante pour qualifier une céramique de lustrée comme cela est souvent proposé. En effet, les potiers qui réalisaient ces céramiques n'avaient pas conscience de réaliser une nanostructure. Pour eux, seuls l'aspect final et les reflets iridescents concrétisaient la production d'une céramique lustrée. La définition qui est ici proposée est donc, en un sens, moins anachronique et correspond à la reconnaissance pratique de ces céramiques. Si la structure adoptée par les nanoparticules ne permet pas l'apparition d'interférence, le changement de couleur n'a pas lieu. Les céramiques dans cette situation, bien que présentant en surface des nanoparticules métalliques, ne peuvent donc pas obtenir le qualificatif de lustrées.

A ce stade, les mesures réalisées sur les lustres confirment les hypothèses avancées sur l'origine des propriétés optiques observées. Celles-ci résultent de plusieurs effets : les effets d'interférence de type couche mince, l'absorption par les nanoparticules et la diffusion de volume par la glaçure. La nouvelle étape consiste à créer des modèles qui vont avoir pour but de simuler les spectres de réflexion observés, en se concentrant dans un premier temps sur la couleur observée dans la direction spéculaire.

Bibliographie

- [1] J. Lafait and M. Elias. *La couleur - Lumière, vision et matériaux*. Belin, Paris, 2006.
- [2] <http://www.bioinformatics.org/oeil-couleur/dossier/retine.html>.
- [3] J.K. Bowmaker and H.J.A. Dartnall. Visual pigments of rods and cones in a human retina. *J. Physiol.*, 298 :501–511, 1980.
- [4] G. Wyszecki and W. S. Stiles. *Colour Science*. John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [5] J.L. Meyzonnette et T. Lépine. *Bases de radiométrie optique, 2nd édition*. Cépaduès - Editions, Toulouse, 2003.
- [6] Jérôme Caron. *Diffusion de la lumière dans les milieux stratifiés : prise en compte des interfaces rugueuses et des effets de polarisation*. PhD thesis, 2003.
- [7] G. Padeletti and P. Fermo. Bismuth knowledge during the renaissance strengthened by its use in italian lustres production. *Appl. Phys. A*, 79 :277–281, 2004.
- [8] J. Molera et al. Key parameters in the production of medieval luster colors and shines. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 :2245–2254, 2007.
- [9] J. Roqué et al. Lustre colour and shine from the olleries xiques workshop in paterna (spain), 13th century ad : nanostructure, chemical composition and annealing conditions. *Archaeometry*, 49 :511–528, 2007.

Chapitre 3

Une première approche

Une bonne partie des mathématiques devenues utiles se sont développées sans aucun désir d'être utiles, dans une situation où personne ne pouvait savoir dans quels domaines elles deviendraient utiles. Il n'y avait aucune indication générale qu'elles deviendraient utiles. C'est vrai de toute la science.

JOHN VON NEUMANN

La figure 3.1 présente une vue schématique de la structure multicouche observée dans les lustres. Dans ce chapitre, il va s'agir de calculer comment la lumière interagit avec une telle structure.

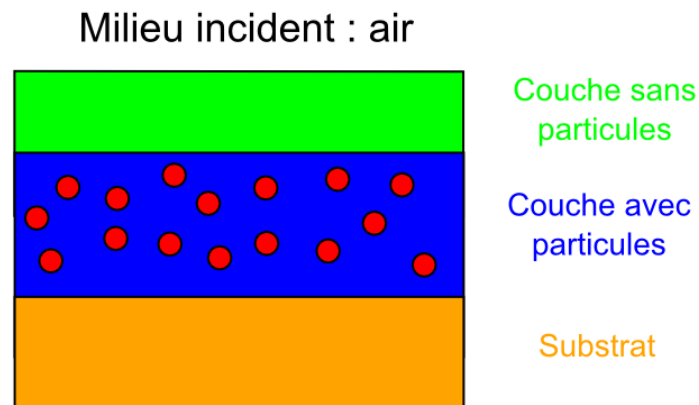


FIG. 3.1 – Modèle de structure mimant la structure des lustres

Dans un premier temps, les lois de propagation des ondes électromagnétiques vont être rappelées ainsi que les lois de réflexion et réfraction d'une telle onde rencontrant une interface plane entre deux milieux aux propriétés optiques différentes. La deuxième partie traite du calcul des phénomènes d'interférence dans une

structure multicouche. Le calcul des propriétés optiques d'une couche diélectrique contenant des particules métalliques fait l'objet d'une troisième section. Une fois tous ces calculs combinés, le modèle, que la réalisation d'échantillons vient valider, est utilisé afin de simuler les spectres de réflexion mesurés sur les céramiques lustrées.

3.1 La lumière comme une onde électromagnétique

3.1.1 Les équations de Maxwell

Comme cela a été mentionné, c'est la théorie des ondes électromagnétiques qui est utilisée ici pour décrire l'interaction entre la lumière et la matière. Cette théorie se base sur les quatre équations de Maxwell décrivant la structure des champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} [1] :

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (3.2)$$

où $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}$, $\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$, ρ est la densité de charge et \mathbf{J} la densité de courant. ϵ_r est la permittivité diélectrique relative du milieu par rapport au vide caractérisé lui par une permittivité ϵ_0 . De même, μ_r est la perméabilité magnétique relative par rapport à la perméabilité magnétique du vide μ_0 . Ces grandeurs caractérisent respectivement la réponse du milieu à un champ électrique et à un champ magnétique.

L'équation décrivant l'évolution du champ électrique s'obtient en calculant $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E})$ et, dans un milieu dépourvu de charges et de courants extérieurs ($\rho = 0$ et $\mathbf{J} = \mathbf{0}$), donne :

$$\Delta \mathbf{E} - \mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mathbf{0} \quad (3.3)$$

La même équation est obtenue pour le champ magnétique. La solution de ce couple d'équations est une onde électromagnétique qui se propage à une vitesse v donnée par :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} = \frac{c}{n} \quad \text{où l'on a utilisé} \quad \epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1 \quad (3.4)$$

n est l'indice optique du milieu.

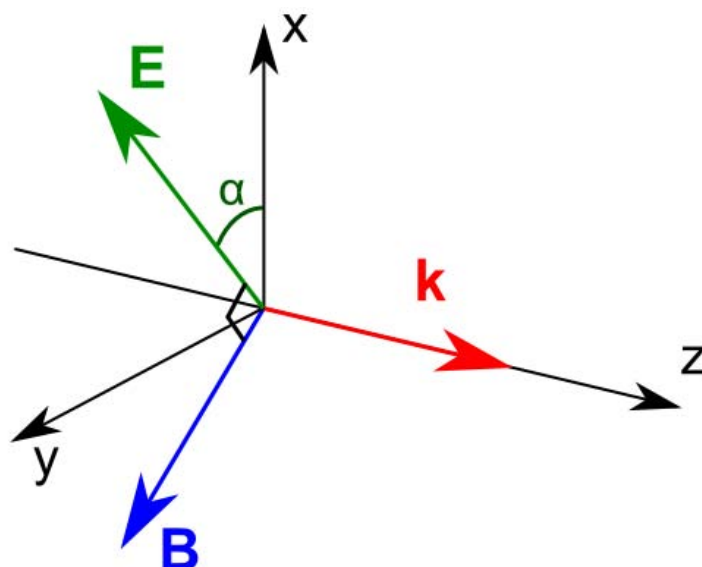


FIG. 3.2 – Onde plane transverse

Une forme possible d'onde électromagnétique solution de l'équation 3.3 est l'onde plane monochromatique définie par :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \quad \text{et} \quad \mathbf{H} = \frac{\hat{k} \times \mathbf{E}}{\eta_r} = \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{E}}{\omega \mu} \quad (3.5)$$

$$\text{avec} \quad \eta_r = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \quad \text{et} \quad \omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \quad (3.6)$$

Dans ce cas, le champ électromagnétique est transverse, c'est-à-dire que les champs \mathbf{E} et \mathbf{B} sont orthogonaux à la direction de propagation donnée par \mathbf{k} . Les champs \mathbf{E} et \mathbf{B} sont aussi perpendiculaires entre eux ce qui signifie que le trièdre $(\mathbf{k}, \mathbf{E}, \mathbf{B})$ est direct (figure 3.2). Par ailleurs, les solutions de l'équation 3.3 satisfont à la relation de dispersion¹ :

$$k^2 - \frac{\omega^2 \epsilon_r}{c^2} = 0 \quad (3.7)$$

Dans le cas plus général, la propagation d'une onde plane dans un milieu linéaire, homogène, isotrope et non-magnétique, est régie par la relation de dispersion :

$$\tilde{k}^2 - \frac{\omega^2 \tilde{\epsilon}}{c^2} = 0 \quad (3.8)$$

¹Les milieux étudiés ici ne sont pas magnétiques et $\mu_r = 1$

où $\tilde{\varepsilon}$ est la fonction diélectrique du milieu. L'indice optique n est relié à cette fonction diélectrique par $n = \sqrt{\tilde{\varepsilon}}$. Dans le cas d'un diélectrique, $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_r$. Pour les autres milieux, $\tilde{\varepsilon}$ prend en compte les phénomènes de conduction par exemple. $\tilde{\varepsilon}$ est généralement fonction de la longueur d'onde λ . Lorsque cela est le cas, le milieu est dit dispersif c'est-à-dire que des ondes de longueurs d'onde différentes ne vont pas être réfractées de la même manière par le milieu. La fonction diélectrique est alors complexe, comme l'indice optique :

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_r + i \varepsilon_i \quad \text{et} \quad n = \eta + i \kappa \quad (3.9)$$

$$\varepsilon_r = \eta^2 + \kappa^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_i = 2\eta\kappa \quad (3.10)$$

La partie réelle de l'indice, η , caractérise le phénomène de dispersion si la fonction diélectrique dépend de la longueur d'onde. La partie imaginaire κ permet de décrire le phénomène d'absorption. Dans un milieu, les phénomènes de dispersion et d'absorption sont liés. Mathématiquement, les valeurs de ε_r et ε_i sont reliées par les relations de Kramers-Krönig [2] :

$$\varepsilon_r(\omega) - \epsilon_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.11)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' [\varepsilon_r(\omega') - \epsilon_0]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.12)$$

Une autre propriété des ondes électromagnétiques est qu'elles sont polarisées. Le champ électrique qui évolue dans le plan (x, y) peut être décomposé en deux champs tels que :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_x + \mathbf{E}_y = E_0 (c_x \hat{e}_x + c_y \hat{e}_y) \quad (3.13)$$

Puisque $\hat{e}_x \perp \hat{e}_y$, c_x et c_y sont des quantités complexes qui vérifient

$$c_x c_x^* + c_y c_y^* = 1 \quad (3.14)$$

C'est le rapport entre ces deux quantités qui détermine le type de polarisation. Dans le cas où le rapport est réel, le champ \mathbf{E} oscille dans le plan (\mathbf{k}, \mathbf{E}) : la polarisation est rectiligne. Autrement, la polarisation est elliptique. De manière générale, une onde peut être décomposée en deux ondes polarisées rectilignement dans des plans perpendiculaires : (x, z) et (y, z) dans le cas décrit par l'équation 3.13.

3.1.2 L'onde, le milieu 1 et le milieu 2

Que se passe-t-il lorsqu'une onde électromagnétique se propageant dans un milieu 1 rencontre une interface plane avec un milieu 2? Cette situation a déjà été évoquée dans la section 2.1.2. Une partie de l'onde est réfléchie dans le milieu 1 et une autre partie est transmise dans le milieu 2. Les lois empiriques de Snell qui donnent les directions des ondes réfléchie et transmise (équations 2.1 et 2.2) se déduisent à partir des équations mentionnées ci-dessus.

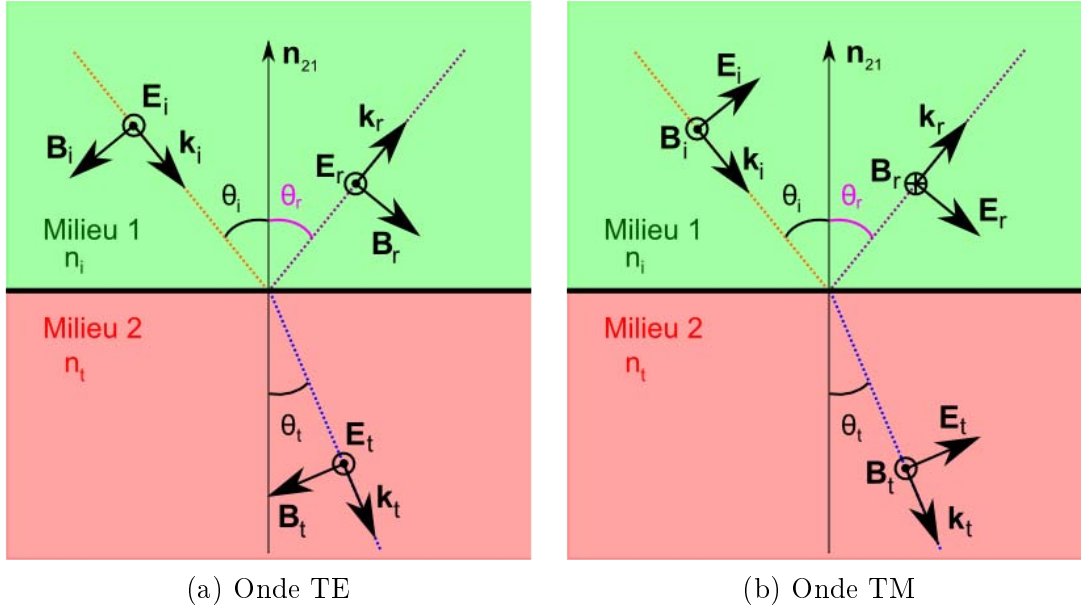


FIG. 3.3 – Réflexion et transmission d'une onde électromagnétique à une interface pour les deux types de polarisation

Au-delà des *directions*, il est nécessaire de calculer la *quantité* de lumière réfléchie et celle transmise. Les grandeurs qui caractérisent quantitativement l'interaction entre une onde électromagnétique et une interface sont les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude r et t . Pour les calculer, on utilise les équations de continuité des champs à une interface qui dérivent directement des deux équations de structure du champ électromagnétique (3.1). Dans la situation où il n'y a ni charges, ni courants, ces équations s'écrivent :

$$\mathbf{n}_{21} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = \mathbf{0} \quad (3.15)$$

$$\mathbf{n}_{21} \cdot (\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1) = 0 \quad (3.16)$$

Les coefficients r et t dépendent de la polarisation de l'onde incidente par rapport au plan d'incidence $(\mathbf{n}_{21}, \mathbf{k}_i)$. Une base directe locale $(\hat{k}, \hat{p}, \hat{s})$ est introduite.

Le champ électrique de l'onde incidente est projeté dans cette base. L'onde est alors décomposée en deux ondes polarisées rectilignement :

- une onde dite transverse électrique (TE) dont le champ électrique dirigé selon \hat{s} , est perpendiculaire – *senkrecht* en allemand – au plan d'incidence (figure 3.3(a)) ;
- une onde dite transverse magnétique (TM) dont le champ électrique dirigé selon \hat{p} – pour *paralell* – est contenu dans le plan d'incidence (figure 3.3(b)).

Le champ électrique incident s'écrit alors comme pour l'équation 3.13 :

$$\mathbf{E}_i = E_0 (c_s \hat{s}_i + c_t \hat{t}_i) \quad (3.17)$$

En tenant compte des lois de continuité des champs, on calcule dans chaque situation les coefficients de Fresnel r et t . Pour l'onde TE, les coefficients r_s et t_s sont donnés par [3] :

$$r_s = \frac{E_r^s}{E_i^s} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad t_s = \frac{E_t^s}{E_i^s} = \frac{2 n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (3.18)$$

Dans le second cas, pour les ondes TM, on obtient :

$$r_p = \frac{E_r^p}{E_i^p} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad t_p = \frac{E_t^p}{E_i^p} = \frac{2 n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (3.19)$$

A partir de ces coefficients, il est possible de calculer les facteurs de réflexion et transmission en énergie, R et T définis par :

$$R = c_s c_s^* r_s r_s^* + c_p c_p^* r_p r_p^* \quad (3.20)$$

$$T = \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} (c_s c_s^* t_s t_s^* + c_p c_p^* t_p t_p^*) \quad (3.21)$$

A une interface, l'énergie de l'onde incidente est conservée et $R + T = 1$.

3.2 La prise en compte des effets d'interférence

3.2.1 La lumière dans une structure multicouche

Maintenant que l'interaction d'une onde avec une interface entre deux milieux a été décrite, il est possible de s'intéresser à ce qui se passe lorsque l'on multiplie les interfaces, c'est-à-dire lorsqu'une onde se propage dans une structure multicouche. A chaque interface rencontrée par l'onde, une onde est réfléchiée et une autre est

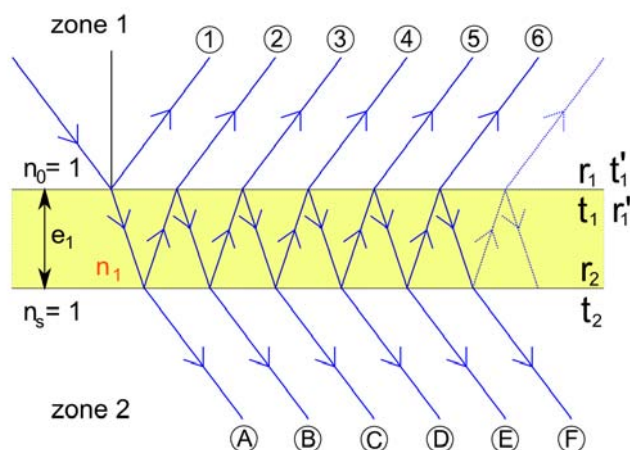


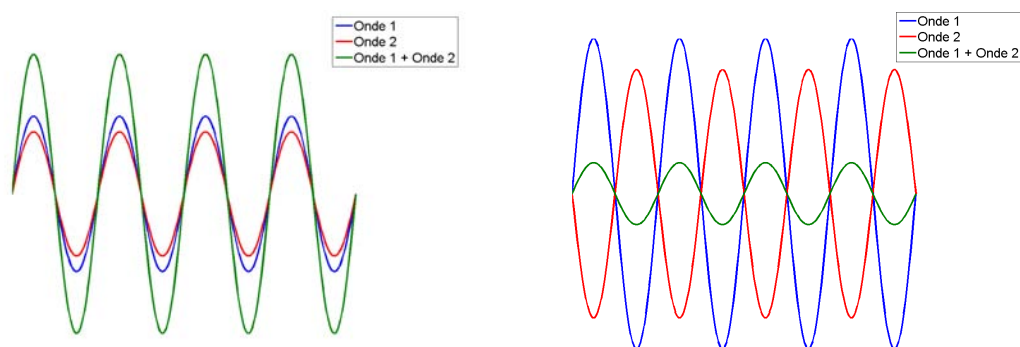
FIG. 3.4 – Schématisation du trajet de la lumière dans une couche mince

transmise. Le cas le plus simple à étudier est celui d'une lame mince d'indice n_1 et d'épaisseur e_1 dans l'air (figure 3.4).

L'onde arrive sur la lame avec un angle d'incidence θ_i . Une onde est réfléchie, une autre est transmise. Cette onde transmise devient à son tour une onde incidente pour la deuxième interface et lorsqu'elle la rencontre, une onde est transmise dans la zone 2 et une autre est réfléchie dans la couche. Cette dernière onde se propage à son tour vers la première interface. A nouveau, à l'interface, une onde est réfléchie et une autre est transmise dans la zone 1 et ainsi de suite. Au final, on obtient une infinité d'ondes réfléchies dans la zone 1 et une infinité d'ondes transmises dans la zone 2.

Les ondes réfléchies ou transmises dans une même direction vont *interférer*. Ce phénomène provient de la superposition des champs électriques ayant la même pulsation ω : ils s'ajoutent vectoriellement. Cependant, les ondes qui interfèrent n'ont pas parcouru le même trajet : elles sont déphasées les unes par rapport aux autres. Ces ondes n'ont pas non plus la même amplitude suivant le nombre de réflexions qu'elles ont subies.

Les cas extrêmes de déphasage entre deux ondes sont présentés sur la figure 3.5. Si les deux ondes sont en phase (3.5(a)), elles interfèrent de manière constructive et l'amplitude de l'onde résultante correspond à la somme de celles des deux ondes initiales. Si comme sur la figure 3.5(b) les ondes sont en opposition de phase, elles interfèrent de manière destructive. L'amplitude de l'onde résultante correspond cette fois à la différence des amplitudes des ondes initiales. Ainsi, si deux ondes de même amplitude qui interfèrent sont en opposition de phase, elles s'annihilent. A noter que l'onde résultant de l'interférence d'ondes planes est elle aussi une onde plane.



(a) Ondes en phase

(b) Ondes en opposition de phase

FIG. 3.5 – Phénomène d'interférence entre deux ondes

Le déphasage entre deux ondes se calcule à partir de la différence de trajet, appelée différence de marche δ , parcouru par les ondes entre deux fronts d'onde. Dans le cas d'une couche mince, on montre qu'entre les ondes 1 et 2 (figure 3.4) cette différence est :

$$\delta = 2 n_1 e_1 \cos \theta_{t_1} + \frac{\lambda}{2} \quad (3.22)$$

Les deux ondes vont être en opposition de phase si :

$$\delta = (2k + 1) \frac{\lambda}{2} \quad \text{où } k \in \mathbb{N} \quad (3.23)$$

En utilisant l'équation de Snell, on montre que l'on retrouve la formule 2.24 qui nous donne les longueurs d'onde pour lesquelles il va y avoir un minimum dans le spectre de réflexion.

Jusqu'ici, nous avons considéré l'interférence de deux ondes. Le calcul rigoureux des phénomènes d'interférence dans une couche mince nécessite de prendre en compte l'infinité des ondes de même pulsation qui se propagent dans la même direction de réflexion ou de transmission. Ce calcul va être l'objet des deux prochaines sections.

3.2.2 Un modèle de récurrence

L'onde obtenue en réflexion est égale à la somme de toutes les ondes réfléchies par la structure multicouche (figure 3.4). Suivant le principe de superposition, ce sont les champs électriques de chaque onde qui s'ajoutent. Le champ électrique de l'onde finale est donné par :

$$\mathbf{E}_r = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3 + \mathbf{E}_4 + \mathbf{E}_5 + \dots \quad (3.24)$$

Il faut analyser le chemin parcouru par chaque onde pour pouvoir calculer les différents champs \mathbf{E}_i :

$$\mathbf{E}_1 = r_1 \mathbf{E}_i \quad (3.25)$$

$$\mathbf{E}_2 = t_1 r_2 t'_1 e^{2i\beta_1} \mathbf{E}_i \quad (3.26)$$

$$\mathbf{E}_3 = t_1 r_2 r'_1 r_2 t'_1 e^{4i\beta_1} \mathbf{E}_i \quad (3.27)$$

$$\dots \quad (3.28)$$

Le déphasage β_1 est dû au trajet aller-retour de l'onde dans la couche et s'écrit :

$$\beta_1 = \frac{2\pi n_1 e_1}{\lambda} \cos \theta_{t_1} \quad (3.29)$$

En incluant ces dernières équations dans l'équation 3.24, on obtient :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_r = & r_1 \mathbf{E}_i + t_1 r_2 t'_1 e^{2i\beta_1} \mathbf{E}_i + t_1 r_2 r'_1 r_2 t'_1 e^{4i\beta_1} \mathbf{E}_i \\ & + t_1 r_2 r'_1 r_2 r'_1 r_2 t'_1 e^{6i\beta_1} \mathbf{E}_i + t_1 r_2 r'_1 r_2 r'_1 r_2 r'_1 r_2 t'_1 e^{8i\beta_1} \mathbf{E}_i + \dots \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\mathbf{E}_r = r_1 \mathbf{E}_i + t_1 r_2 t'_1 e^{2i\beta_1} \mathbf{E}_i \sum_{m=0}^{\infty} (r'_1 r_2 e^{2i\beta_1})^m \quad (3.31)$$

Le coefficient de réflexion r_1 correspond à la réflexion à la première interface lorsque l'onde incidente se propage du milieu 1 vers le milieu 2 et le coefficient r'_1 est le coefficient de réflexion à la première interface lorsque l'onde se propage du milieu 2 vers le milieu 1. Il en est de même pour les coefficients de transmission t_1 et t'_1 . Ces coefficients sont reliés entre eux par :

$$r'_1 = -r_1 \quad \text{et} \quad t'_1 = \frac{n_1 \cos \theta_{t_1}}{n_0 \cos \theta_{t_0}} t_1 = A t_1 \quad (3.32)$$

La relation 3.31 est alors projeté selon les deux directions de polarisation. La forme générale de la relation est la même pour la polarisation s ou p . Le coefficient de réflectivité composite γ de la couche mince est obtenu en faisant le rapport des amplitudes des champs réfléchi et incident :

$$\gamma = \frac{E_r}{E_i} = r_1 + t_1 r_2 t'_1 e^{2i\beta_1} \sum_{m=0}^{\infty} (r'_1 r_2 e^{2i\beta_1})^m \quad (3.33)$$

$$= r_1 + A r_2 t_1^2 e^{2i\beta_1} \sum_{m=0}^{\infty} (-r_1 r_2 e^{2i\beta_1})^m \quad (3.34)$$

$$= r_1 + \frac{A r_2 t_1^2 e^{2i\beta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{2i\beta_1}} \quad (3.35)$$

$$\gamma = \frac{r_1 + r_2 e^{2i\beta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{2i\beta_1}} \quad (3.36)$$

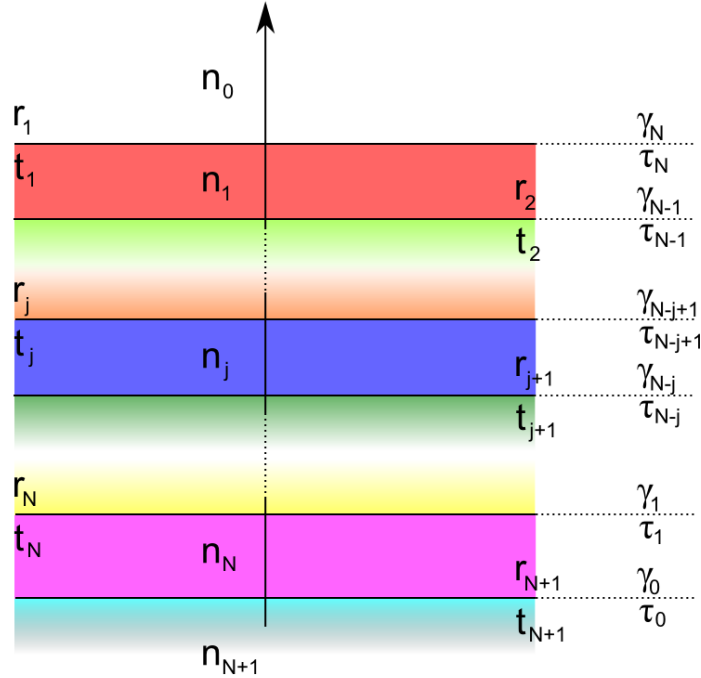


FIG. 3.6 – Structure multicouche dont les notations correspondent à celle des équations 3.39 et 3.40

Les étapes du calcul prennent en compte le résultat de la sommation d'une série géométrique :

$$|-r_1 r_2 e^{2i\beta_1}| < 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_{m=0}^{\infty} (-r_1 r_2 e^{2i\beta_1})^m = \frac{1}{1 - (-r_1 r_2 e^{2i\beta_1})} \quad (3.37)$$

ainsi que la conservation de l'énergie à une interface : $r^2 + At^2 = 1$. Un développement similaire nous permet d'obtenir le coefficient de transmissivité composite τ d'une couche mince :

$$\tau = \frac{E_t}{E_i} = \frac{t_1 t_2 e^{i\beta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{2i\beta_1}} \quad (3.38)$$

Il ne reste plus qu'à généraliser ce calcul pour un système comportant N couches (figure 3.6) entre un milieu incident indicé 0 ($n_0 = n_i$ et $\theta_{t_0} = \theta_i$) et un substrat indicé $N + 1$. Il s'agit de faire un calcul par récurrence en partant de l'interface inférieure séparant la structure multicouche du substrat.

$$\begin{cases} \gamma_0 = r_{N+1} \\ \gamma_{N-j+1} = \frac{r_j + \gamma_{N-j} e^{2i\beta_j}}{1 + r_j \gamma_{N-j} e^{2i\beta_j}} \end{cases} \quad (3.39)$$

$$\begin{cases} \tau_0 = t_{N+1} \\ \tau_{N-j+1} = \frac{t_j \tau_{N-j} e^{i\beta_j}}{1 + r_j \gamma_{N-j} e^{2i\beta_j}} \end{cases} \quad (3.40)$$

Une fois γ_N et τ_N calculés pour chaque polarisation, les facteurs de réflexion de transmission de la structure multicouche sont donnés par des équations généralisées de 3.20 et 3.21 :

$$R = c_s c_s^* \gamma_N^s \gamma_N^{s*} + c_p c_p^* \gamma_N^p \gamma_N^{p*} \quad (3.41)$$

$$T = \frac{n_{N+1} \cos \theta_{t_{N+1}}}{n_0 \cos \theta_{t_0}} (c_s c_s^* \tau_N^s \tau_N^{s*} + c_p c_p^* \tau_N^p \tau_N^{p*}) \quad (3.42)$$

3.2.3 Les matrices d'Abelès

Le même développement mathématique peut se présenter sous une forme matricielle [4]. La matrice associée à une couche mince d'indice n_j et d'épaisseur e_j est :

$$M_j = \begin{pmatrix} \cos \beta_j & \frac{i}{\vartheta_j} \sin \beta_j \\ i \vartheta_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

Le terme β_j est le même que celui défini à l'équation 3.29. Le terme ϑ_j dépend de la polarisation :

$$\begin{aligned} \vartheta_j &= n_j \cos \theta_{t_j} && \text{en polarisation } s \\ \vartheta_j &= \frac{n_j}{\cos \theta_{t_j}} && \text{en polarisation } p \end{aligned} \quad (3.44)$$

Il faut donc deux matrices par couche : une pour chaque polarisation. Les propriétés optiques de la structure multicouche sont obtenues en faisant le produit des matrices correspondant à chaque couche, pour chaque polarisation :

$$M = M_1 M_2 \dots M_j \dots M_{N-1} M_N = \begin{pmatrix} A & iB \\ iC & D \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

Les coefficients γ_N^s , γ_N^p , τ_N^s et τ_N^p se calculent à partir des coefficients A , B , C et D de la matrice M . Pour γ_N^s et γ_N^p , les formules sont identiques :

$$\gamma_N = \frac{(\vartheta_0 A - \vartheta_{N+1} D) + i(\vartheta_0 \vartheta_{N+1} B - C)}{(\vartheta_0 A + \vartheta_{N+1} D) + i(\vartheta_0 \vartheta_{N+1} B + C)} \quad (3.46)$$

Les formules pour τ_N^s et τ_N^p sont légèrement différentes :

$$\tau_N^s = \frac{2\vartheta_0^s}{(\vartheta_0^s A + \vartheta_{N+1}^s D) + i(\vartheta_0^s \vartheta_{N+1}^s B + C)} \quad (3.47)$$

$$\tau_N^p = \frac{\cos \theta_{t_0}}{\cos \theta_{t_{N+1}}} \frac{2\vartheta_0^p}{(\vartheta_0^p A + \vartheta_{N+1}^p D) + i(\vartheta_0^p \vartheta_{N+1}^p B + C)} \quad (3.48)$$

Les facteurs de réflexion et de transmission sont obtenus en utilisant les formules 3.41 et 3.42.

3.2.4 Exemples

Les calculs développés dans la section précédente nous permettent de simuler le spectre de réflexion d'une structure multicouche composée de différents milieux diélectriques. Les spectres de la figure 3.7 en sont un exemple. La structure modélisée est celle d'une couche mince d'indice $n = 1.51$ et d'épaisseur $e = 425$ nm baignant dans l'air. Cette structure correspond à peu près aux résultats obtenus à partir de l'analyse des spectres mesurés sur l'échantillon 1250 (tableau 2.1).

En comparant les figures 3.7 et 2.25, on constate que la place des minima d'interférence est bien modélisée mais que l'allure générale des spectres ne l'est pas. Cela vient du fait que le calcul de e et n à partir de l'équation 2.24 suppose que la couche caractérisée possède un indice constant et qu'elle est plongée dans l'air – ce qui est modélisé pour la figure 3.7 – alors que la couche réelle présente dans la structure du lustre ne répond pas à ces critères. Elle est entourée de couches de verre mais surtout, comme il l'a déjà été dit, son indice optique n'est pas constant. Le calcul de cet indice fait l'objet de la prochaine section.

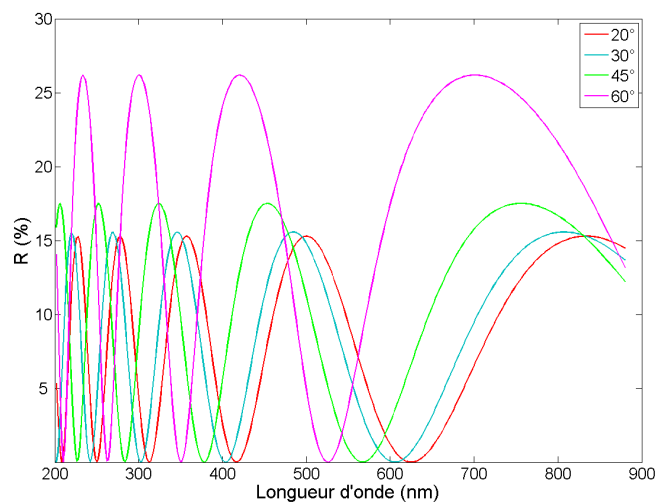


FIG. 3.7 – Spectres de réflexion simulés en spéculaire à différents angles pour une couche mince d'indice $n = 1.51$ et d'épaisseur $e = 425$ nm plongée dans l'air

3.3 Les propriétés optiques d'un milieu composite

Le calcul des spectres de réflexion d'une structure multicouche est basé sur une grandeur essentielle : la fonction diélectrique. Cette fonction est bien connue pour des milieux simples (diélectriques, métaux...). Cependant, dans les lustres, nous sommes confrontés à la présence de milieux composites : les couches qui contiennent des particules d'argent et/ou de cuivre. Le but de cette section est de présenter les théories qui permettent de calculer la fonction diélectrique d'un milieu isolant comprenant des inclusions métalliques.

3.3.1 Le modèle de Drude

La première étape dans le calcul de l'indice optique de la couche diélectrique contenant des particules est le calcul de la constante diélectrique des inclusions.

Constante diélectrique des métaux

Le modèle de Drude décrit un métal comme un réseau ionique baignant dans une mer d'électrons libres de masse m et de charge $-e$, les électrons de conduction [5]. Il permet d'effectuer un calcul classique basé sur la mécanique et qui ne prend pas en compte les effets de taille quantique, ce qui est suffisant dans le cas étudié.

Lors du passage d'une onde électromagnétique, les électrons proches de la surface de la particule sont soumis à une force électrique :

$$\mathbf{F}_e = -e \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (3.49)$$

et un bilan des forces appliquées à un électron nous conduit à :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\frac{e}{m} \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (3.50)$$

où \mathbf{u} est le déplacement de l'électron par rapport à sa position d'équilibre. Une force a été introduite afin de prendre en compte, au travers d'un terme d'amortissement visqueux Γ , l'effet de frottement expliqué classiquement par les collisions électroniques (électron-électron, électron-phonon ...). Dans le cadre d'une réponse linéaire des électrons, $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 e^{-i\omega t}$ et la résolution de l'équation 3.50 aboutit à :

$$\mathbf{u} = \frac{e}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i\Gamma)} \mathbf{E} \quad (3.51)$$

Le déplacement d'un électron crée un moment dipolaire local $\mathbf{p} = -e \mathbf{u}$. Les électrons de conduction étant considérés comme indépendants, la polarisation macroscopique est donnée par $\mathbf{P} = N \mathbf{p}$, N étant le nombre d'électrons par unité de volume. Dans l'approximation dipolaire et dans la mesure où l'intensité du champ appliqué n'est pas trop élevée, \mathbf{E} et \mathbf{P} sont reliés par :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} = -\frac{e^2 N}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i\Gamma)} \mathbf{E} \quad (3.52)$$

La fonction diélectrique étant définie comme $\tilde{\epsilon} = 1 + \chi$, dans le cas d'un métal :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (3.53)$$

où $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\epsilon_0}}$ est appelée *fréquence plasma*.

Métaux nobles

L'approximation par un modèle de Drude est basée sur la prise en compte du seul comportement des électrons libres. Cela ne permet pas de rendre compte exactement des propriétés des métaux nobles car leur structure de bande induit que les électrons liés participent aussi à l'interaction avec la lumière.

Les métaux nobles se distinguent par la présence d'une bande de valence (bande d'énergie des électrons d) peu éloignée de la bande sp , hybridée, de conduction (figure 3.8). Ainsi, des transitions interbandes, de la bande d vers la bande de conduction, sont mises en jeu. La pulsation ω_{ib} correspondant au gap d'énergie $\hbar\omega_{ib}$ entre la bande d et le niveau de Fermi correspond à celle de photons dans la gamme visible. Les transitions interbandes participent donc aux effets optiques [6].

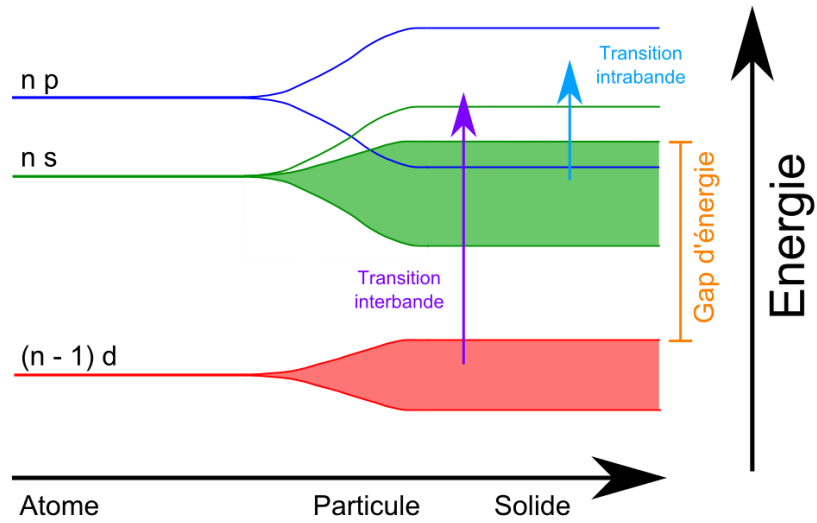


FIG. 3.8 – Structure de bandes des métaux nobles, de celles de l'atome à celles du métal massif

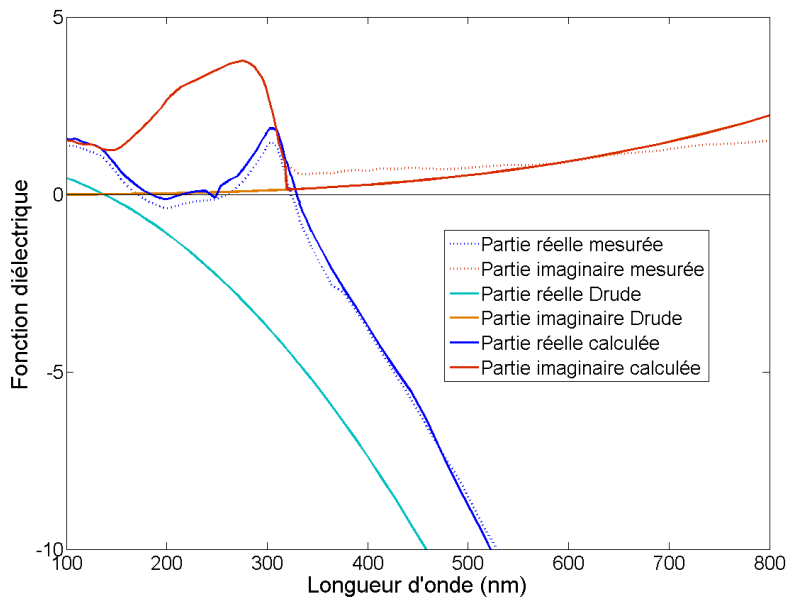


FIG. 3.9 – Fonction diélectrique de l'argent massif

Pour prendre en compte cette contribution des électrons liés, un terme χ_{ib} , doit être ajouté à la fonction diélectrique (équation 3.53).

Les transitions interbandes ne sont à prendre en compte que pour les longueurs d'ondes inférieures à la longueur d'onde correspondant à l'énergie minimale $\hbar\omega_{ib}$. Pour ces longueurs d'onde, la partie imaginaire de $\chi_{ib}(\lambda)$ est déterminée à partir de la différence entre la fonction diélectrique mesurée et la valeur obtenue en utilisant le modèle de Drude. Pour les autres longueurs d'onde, $\chi_{ib}(\lambda) = 0$.

Les relations de Kramers-Krönig permettent ensuite de déterminer la partie réelle de χ_{ib} :

$$\Re(\chi_{ib}(\omega)) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \Im(\chi_{ib}(\omega'))}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.54)$$

où $\chi_{ib}(\omega) = \Re(\chi_{ib}(\omega)) + i \Im(\chi_{ib}(\omega))$. Cette partie réelle vient s'ajouter à la partie réelle de la fonction diélectrique calculée par le modèle de Drude. Les différentes étapes du calcul sont présentées sur la figure 3.9. Au final, la fonction diélectrique du métal noble est donnée par :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = (1 + \chi_{ib}(\omega)) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} = \tilde{\varepsilon}_{ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (3.55)$$

Effets de taille

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des métaux nobles massifs. Que se passe-t-il quand on réduit notre matériau à une inclusion de quelques nanomètres ? Les résultats développés jusqu'à présent sont-ils toujours valables et le modèle de Drude toujours adapté ?

La réduction de la taille du matériau considéré a pour effet principal la discrétisation des niveaux d'énergie des électrons, les bandes d'énergies tendant à disparaître (figure 3.8). Cet effet est un *effet de taille quantique*. Cependant, l'écartement entre les niveaux d'énergie reste – à température ambiante – inférieur à l'élargissement thermique. Cela conduit à considérer les inclusions de taille supérieure à quelques nanomètres comme des solides de petite dimension pour lesquels le modèle des bandes d'énergies est toujours applicable. Cependant, une correction via des *effets de taille classique* doit être appliquée.

Le libre parcours moyen des électrons libres des métaux massifs est de 20 à 50 nm. Si les particules ont une dimension de quelques dizaines de nanomètres, les électrons de conduction voient leur libre parcours moyen diminuer de par des effets de diffusion à la surface des inclusions.

Dans le cadre du modèle de Drude, l'absorption intrabande est alors augmentée car elle peut être assistée par la collision des électrons avec la surface de la particule. Ceci se traduit par une augmentation du coefficient d'amortissement Γ . Un modèle

simple consiste à ajouter au coefficient d'amortissement du métal massif Γ_0 un terme correctif proportionnel à la fréquence de collision avec les surfaces, c'est-à-dire proportionnel à l'inverse du temps de traversée de la particule. Le modèle de Drude est donc valable pour les inclusions de taille nanométrique avec [7] :

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{v_F}{R} \quad (3.56)$$

où v_F est la vitesse de Fermi et R le rayon de la particule.

La fonction diélectrique des particules métalliques est donc donnée par l'équation 3.55 avec le coefficient Γ défini à l'équation 3.56.

Métal	$\hbar\omega_p$ (eV)	$\hbar\omega_{ib}$ (eV)	$h\Gamma_0$ (eV)	hv_F (nm eV)
Ag	9.28	3.9	0.103	5.75
Cu	9.04	2.1	0.155	4.34

TAB. 3.1 – Valeur des différentes grandeurs introduites pour l'argent et le cuivre

3.3.2 Les milieux effectifs

Le concept de milieu effectif

Le problème qu'il faut à présent affronter est celui de la détermination des grandeurs caractérisant les propriétés optiques des couches contenant les particules dont la fonction diélectrique vient d'être calculée. Pour cela, c'est le concept de *milieu effectif* qui va être utilisé.

Le principe du milieu effectif est basé sur le fait que le matériau hétérogène – caractérisé par un grand nombre de paramètres – et son milieu effectif associé présentent des propriétés, dans notre cas optiques (absorption, réflexion et transmission), identiques. La couche que l'on considère ne se trouve plus décrite que grâce à un seul paramètre : sa fonction diélectrique effective ε_e [2].

Cependant, l'utilisation du concept de milieu effectif ne peut se faire que si certaines contraintes sont vérifiées par les couches hétérogènes auxquelles il est appliqué. En effet, en définissant un milieu effectif, nous définissons un milieu homogène c'est-à-dire un milieu non diffusant. Ceci implique que l'on considère qu'il n'y a pas d'interactions cohérentes entre les champs diffusés par les particules.

Le concept de milieu effectif peut être appliqué dans notre cas si la taille des inclusions, données par le rayon R , est petite devant la longueur d'onde et si la fraction volumique p de métal dans la couche reste faible.

Les deux modèles les plus courants de milieu effectif vont être présentés : celui de MAXWELL GARNETT et celui de BRUGGEMAN. Les *cellules unités* de ces

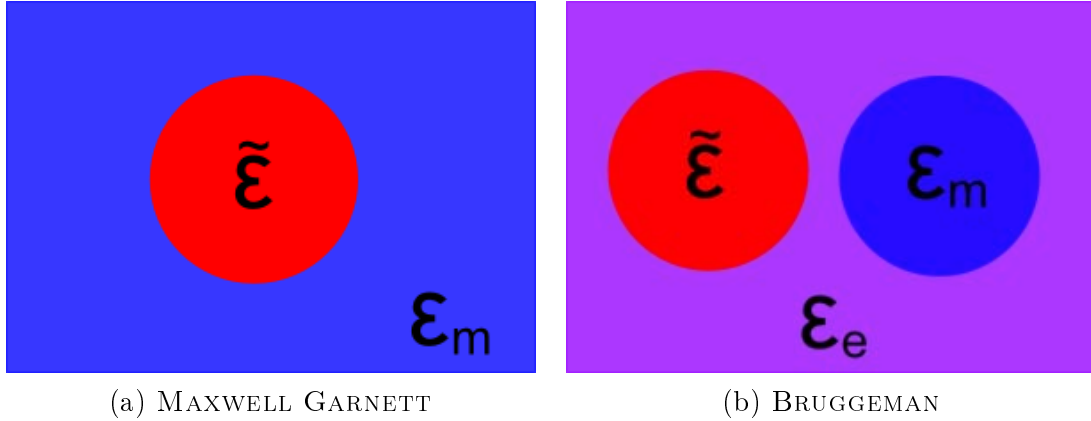


FIG. 3.10 – Les cellules unité des différents modèles

modèles, représentées figure 3.10, sont une représentation schématique du milieu hétérogène.

Dans le modèle de MAXWELL GARNETT (figure 3.10(a)), les inclusions de fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}$ baignent dans un milieu de fonction diélectrique ϵ_m qui constitue la matrice. Dans ce cas, toutes les inclusions sont au final ramenées à une particule unique incluse dans la matrice. Pour une particule donnée, l'effet des autres particules présentes dans la matrice n'est pas pris en compte.

Dans le modèle de BRUGGEMAN (figure 3.10(b)), chaque inclusion est considérée comme baignant dans le milieu effectif constitué de toutes les autres inclusions et de la matrice. De même une portion de matrice peut être à son tour considérée comme une inclusion de matrice dans un milieu composé des inclusions et du reste de la matrice. Cette fois ci, la matrice qui englobe une particule donnée prend en compte la présence des autres particules dans le milieu.

Le modèle de MAXWELL GARNETT

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à une couche de constante diélectrique réelle ϵ_m contenant des inclusions métalliques caractérisées par une constante diélectrique $\tilde{\epsilon} = \epsilon_r + i\epsilon_i$, la force ( quation 3.49) exercée par le champ électrique sur les électrons libres du métal entraîne le déplacement de ces électrons et la polarisation des inclusions. Comme nous l'avons vu grâce aux photographies réalisées au MET, les inclusions métalliques que nous considérons sont sphériques. Le dipôle induit dans une sphère de rayon R a pour moment dipolaire [1] :

$$\mathbf{p} = 4\pi R^3 \epsilon_0 \epsilon_m \frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_l \quad (3.57)$$

Dans cette équation, \mathbf{E}_l est le champ régnant au voisinage de la sphère qui est le

résultat de la somme du champs appliqué \mathbf{E} et du champ produit par la polarisation des autres sphères. Ce dernier est obtenu grâce à la relation de Lorentz. Ainsi

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0\epsilon_m} \quad (3.58)$$

où \mathbf{P} est la polarisation macroscopique créée dans le milieu par l'ensemble des sphères polarisées. La polarisation \mathbf{P} est liée à \mathbf{p} par

$$\mathbf{P} = \frac{p}{V}\mathbf{p} \quad (3.59)$$

où p est la fraction volumique de métal dans le milieu et V le volume d'une inclusion.

Cette dernière relation mérite toute notre attention. Nous supposons que cette relation qui relie la polarisation et le moment dipolaire et qui s'applique au cas des atomes et des molécules, peut ici s'appliquer au cas d'inclusions de quelques dizaines de nanomètres. Pour que ce passage du microscopique au macroscopique soit valable, deux conditions doivent être remplies [2] :

1. l'approximation dipolaire doit être valable pour l'inclusion, ce qui limite les formes acceptables pour celle-ci
2. l'approximation quasi-statique (champ uniforme sur l'inclusion) doit être vérifiée, ce qui limite la taille des particules

Dans ces conditions, la fonction diélectrique effective ϵ_e est définie par :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon_e - \epsilon_m)\mathbf{E} \quad (3.60)$$

En combinant cette équation aux équations 3.57, 3.58 et 3.59, nous retrouvons la formule de MAXWELL GARNETT établie en 1904 [8] [9] :

$$\frac{\epsilon_e - \epsilon_m}{\epsilon_e + 2\epsilon_m} = p \frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} \quad (3.61)$$

A partir de cette relation, on peut calculer la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique effective avec pour notations $\epsilon_e = \epsilon_r^e + i\epsilon_i^e$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_r^e = \frac{[\epsilon_m\epsilon_r(1+2p)+2\epsilon_m^2(1-p)][\epsilon_r(1-p)+\epsilon_m(2+p)]+\epsilon_m\epsilon_i^2(1+2p)(1-p)}{[\epsilon_r(1-p)+\epsilon_m(2+p)]^2+\epsilon_i^2(1-p)^2} \\ \epsilon_i^e = \frac{\epsilon_i\epsilon_m(1+2p)[\epsilon_r(1-p)+\epsilon_m(2+p)]-\epsilon_i(1-p)[\epsilon_m\epsilon_r(1+2p)+2\epsilon_m^2(1-p)]}{[\epsilon_r(1-p)+\epsilon_m(2+p)]^2+\epsilon_i^2(1-p)^2} \end{array} \right.$$

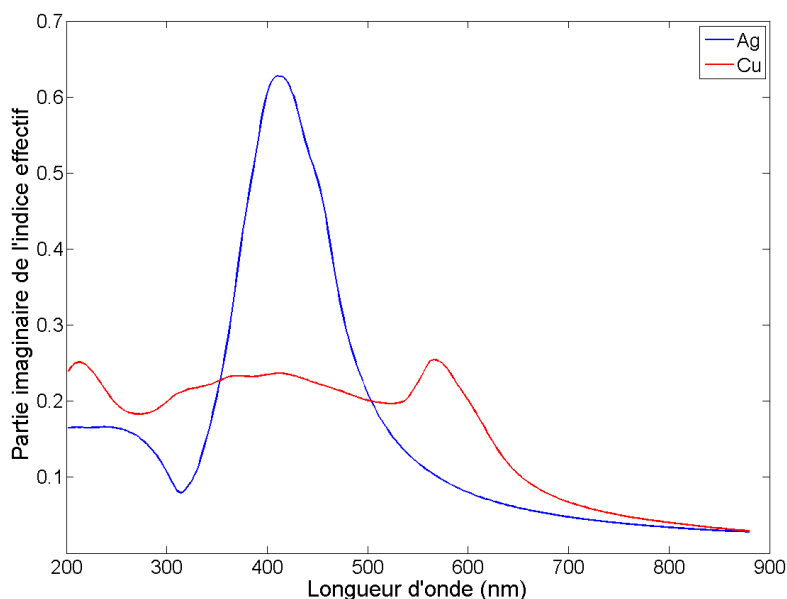


FIG. 3.11 – Partie imaginaire de l'indice effectif pour une couche de verre ($n = 1.5$) contenant une fraction volumique de métal de 10%

La dernière étape maintenant est de calculer l'indice optique complexe effectif de la couche $n_e = \sqrt{\varepsilon_e}$.

La formule 3.61 se généralise pour une couche qui contient N types d'inclusions de fonction diélectrique ε_k ayant une fraction volumique p_k :

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_m} = \sum_{k=1}^N p_k \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_m}{\varepsilon_k + 2\varepsilon_m} \quad (3.62)$$

Plasmon de surface

En utilisant les équations 3.5 et 3.9, l'intensité I du champ électrique ayant parcouru une distance r dans un milieu absorbant est donnée par :

$$\begin{aligned} I &= |\mathbf{E}|^2 \\ &= \left| \mathbf{E}_0 e^{i\left(\frac{\omega n}{c}r - \omega t\right)} \right|^2 \\ &= \left| \mathbf{E}_0 e^{i\left(\frac{\omega n}{c}r - \omega t\right)} e^{-\frac{\omega \kappa}{c}r} \right|^2 \\ &= I_0 e^{-2\frac{\omega \kappa}{c}r} = I_0 e^{-\alpha(\omega)r} \end{aligned} \quad (3.63)$$

où $\alpha(\omega)$ est le coefficient d'absorption.

Le coefficient d'absorption est donc proportionnel à la partie imaginaire de l'indice effectif. La figure 3.11 montre, au travers du spectre théorique simulé de la partie imaginaire de l'indice effectif, que, pour l'argent, l'absorption présente un pic unique alors qu'elle est plus étalée pour le cuivre.

Ces spectres illustrent les observations faites sur les spectres de réflexion au sujet de l'absorption dans la partie 2.3.3. Si les couches contiennent de l'argent, un minimum dû à l'absorption sera présent dans les spectres de réflexion aux alentours de 400 nm alors que dans le cas du cuivre, c'est autour de 560 nm que l'absorption sera la plus marquée. C'est cette différence qui donne, lors de l'étude des spectres de réflexion mesurés, une indication sur le type de métal en présence dans la structure du lustre.

Dans le cas de faibles concentrations ($p \ll 1$), la constante diélectrique effective peut être approximée par [10] :

$$\begin{cases} \varepsilon_r^e \approx \varepsilon_m \\ \varepsilon_i^e \approx 9p\varepsilon_m^2 \frac{\varepsilon_i}{[\varepsilon_r + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_i^2} \end{cases}$$

En utilisant l'équation 3.10 et en faisant l'approximation que pour de faibles concentrations $\eta \approx \sqrt{\varepsilon_m}$, on obtient :

$$\alpha(\omega) = \frac{9p\omega\varepsilon_m^{3/2}}{c} \frac{\varepsilon_i}{[\varepsilon_r + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_i^2} \quad (3.64)$$

Ce coefficient d'absorption peut être résonnant si $[\varepsilon_r + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_i^2$ est minimum, soit si, en estimant que $\varepsilon_i \ll 1$ et que la dispersion de ε_i est minime, on a :

$$\varepsilon_r(\Omega_{ps}) + 2\varepsilon_m = 0 \quad (3.65)$$

Pour les fréquences optiques, $\omega \gg \Gamma$. La partie réelle de la fonction diélectrique des particules s'exprime donc par :

$$\varepsilon_r \approx \Re(\varepsilon_{ib}) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (3.66)$$

En utilisant cette équation, nous déduisons la pulsation à la résonance :

$$\Omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\Re(\varepsilon_{ib}) + 2\varepsilon_m}} \quad (3.67)$$

Ω_{ps} est la pulsation propre du *plasmon de surface* à laquelle correspond la longueur d'onde λ_{ps} pour laquelle l'absorption est maximale. L'équation 3.67 donne seulement une idée de la pulsation propre du plasmon puisque $\Re(\varepsilon_{ib})$ dépend aussi de la fréquence.

Sur le même principe que celui utilisé pour exprimer le champ local (équation 3.58), on peut aussi exprimer le champ à l'intérieur des inclusions avec la relation de Lorentz [2] :

$$\mathbf{E}_{int} = \frac{3 \varepsilon_m}{\varepsilon + 2 \varepsilon_m} \mathbf{E}_l \quad (3.68)$$

La condition de résonance établie dans l'équation 3.65, correspond à une exaltation du champ interne. La résonance plasmon de surface résulte donc de l'exaltation du champ interne par son confinement dans une nanoparticule.

Classiquement, le champ appliqué induit une oscillation du nuage électronique par rapport au réseau ionique de la nanoparticule. La densité électronique de chaque agrégat oscille à la fréquence optique créant une charge à la surface des inclusions. Cette charge crée une force de rappel et un champ électrique dipolaire qui rétroagissent sur le mouvement électronique et l'amplitude du champ électrique interne.

Lorsque la fréquence de l'onde incidence est égale à la fréquence d'oscillation propre du nuage électronique (Ω_{ps}), on observe un phénomène de résonance. L'énergie de l'onde est transférée au nuage électronique et est donc absorbée.

Cette résonance porte le nom de *résonance plasmon de surface*.

Le modèle de BRUGGEMAN

L'équation qui permet d'obtenir la valeur de la fonction diélectrique effective dans le modèle de BRUGGEMAN se déduit de l'équation 3.62. En comparant les cellules unité des deux modèles, on constate que chez BRUGGEMAN la matrice est constituée par le milieu effectif lui même. On obtient donc :

$$0 = \sum_{k=1}^N p_k \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_e}{\varepsilon_k + 2 \varepsilon_e} \quad (3.69)$$

La matrice de MAXWELL GARNETT est considérée chez BRUGGEMAN comme une inclusion. Si il n'y a qu'un type d'inclusion dans la matrice, la fraction volumique des inclusions de matrice chez BRUGGEMAN est de $(1 - p)$ et au final, la fonction diélectrique effective s'obtient à partir de l'équation :

$$p \frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_e}{\tilde{\varepsilon} + 2 \varepsilon_e} + (1 - p) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_e}{\varepsilon_m + 2 \varepsilon_e} = 0 \quad (3.70)$$

Comparaison entre les deux modèles

Les deux modèles présentés sont différents dans la manière dont ils envisagent la place des inclusions et la matrice. Le modèle de MAXWELL GARNETT, négligeant,

pour une particule donnée, la présence des autres particules dans la matrice, ne permet pas de prendre en compte les effets de percolation. Celle-ci a lieu lorsque la concentration volumique de métal devient telle que les particules coalescent et que le milieu devient conducteur. Le modèle de BRUGGEMAN permet, lui, de rendre compte de ce phénomène.

Cependant, dans les milieux étudiés dans ce travail, la fraction volumique de métal dans la matrice reste toujours faible – de l'ordre de 10% – et le cas de la percolation ne se présente jamais.

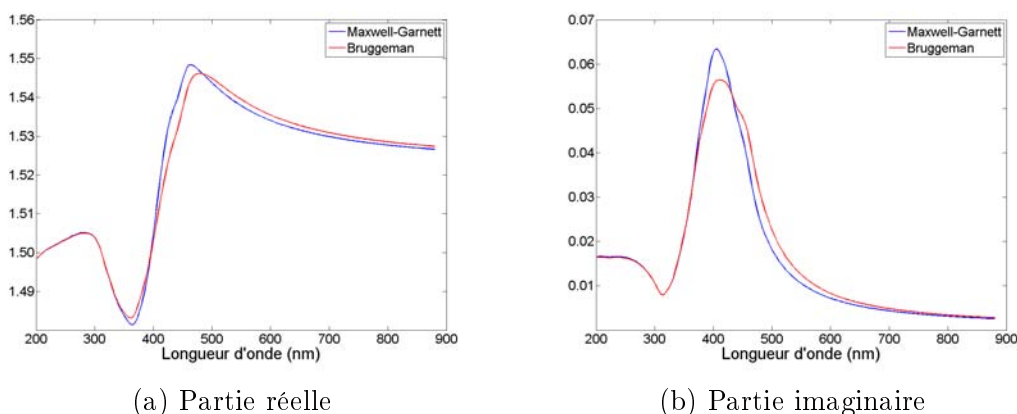


FIG. 3.12 – Indice optique effectif d'une couche diélectrique ($\epsilon_r = 2.25$) contenant une fraction volumique de particules d'argent $p = 1\%$ calculé avec les deux modèles de milieu effectif

Pour comparer les deux modèles, deux simulations sont présentées figures 3.12 et 3.13. Dans les deux cas, il s'agit de calculer l'indice optique effectif d'une couche diélectrique de permittivité $\epsilon_r = 2.25$ contenant des particules d'argent sphériques d'un rayon de 10 nm. Pour la première simulation, la fraction volumique de métal dans la couche est de 1% et pour la seconde, elle est de 10%.

Les figures 3.12(a) et 3.12(b) montrent que pour une faible fraction volumique de métal, les deux modèles conduisent à des résultats très proches. Par contre lorsque la fraction volumique augmente (figure 3.13), les résultats obtenus divergent. La variation de l'indice optique est plus confinée spectralement dans le cas de la théorie de MAXWELL GARNETT.

Lorsque les concentrations sont inférieures à 15%, le modèle de MAXWELL GARNETT est connu pour donner des résultats satisfaisants. Pour vérifier cette assumption, nous avons décidé de créer des structures modèles, de mesurer leurs propriétés optiques et de comparer les résultats obtenus avec le résultat des simulations pour chaque modèle.

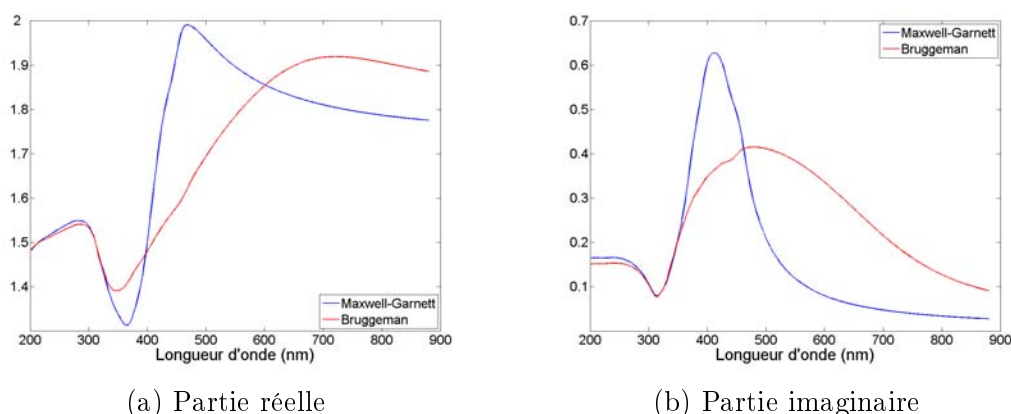


FIG. 3.13 – Indice optique effectif d'une couche diélectrique ($\epsilon_r = 2.25$) contenant une fraction volumique de particules d'argent $p = 10\%$ calculé avec les deux modèles de milieu effectif

3.4 Créer des structures de lustre

3.4.1 La co-pulvérisation cathodique

Pour réaliser les échantillons, nous avons utilisé une technique bien connue de l'équipe : la co-pulvérisation cathodique radiofréquence (figures 3.14 et 3.15).

Dans une enceinte à vide, on injecte de l'argon (Ar) à une pression basse (1.33 Pa). Une tension est appliquée entre la cathode qui porte la cible et l'anode qui porte les substrats. Les électrons qui sont éjectés de la cathode ionisent le gaz d'argon. Les ions Ar^+ sont accélérés vers la cathode et en frappant la cible, ils arrachent des atomes de silicium, d'oxygène et d'argent.

Ces atomes éjectés viennent se déposer sur les substrats tournant au dessus de la cible. Cette rotation fait passer les substrats successivement au-dessus de la silice et des triangles d'argent. Le dépôt d'argent n'est donc pas continu et permet la formation de nanoparticules incluses dans une matrice de silice.

La tension appliquée entre les électrodes a une fréquence de 13,5 MHz. La cible de silice est un disque de 13 cm de diamètre. Les substrats sont des lames de verre Corning glass 1737. Elles ont une dimension de 2x3 cm et sont placées à une distance de 4 cm de la cible.

3.4.2 Les échantillons réalisés

La figure 3.16 présente des images d'un échantillon réalisé par co-pulvérisation. Les essais déjà réalisés dans l'équipe nous permettent de maîtriser les paramètres essentiels : fraction volumique et épaisseur de la couche. Pour cet échantillon, deux



FIG. 3.14 – Photographie du dispositif expérimental

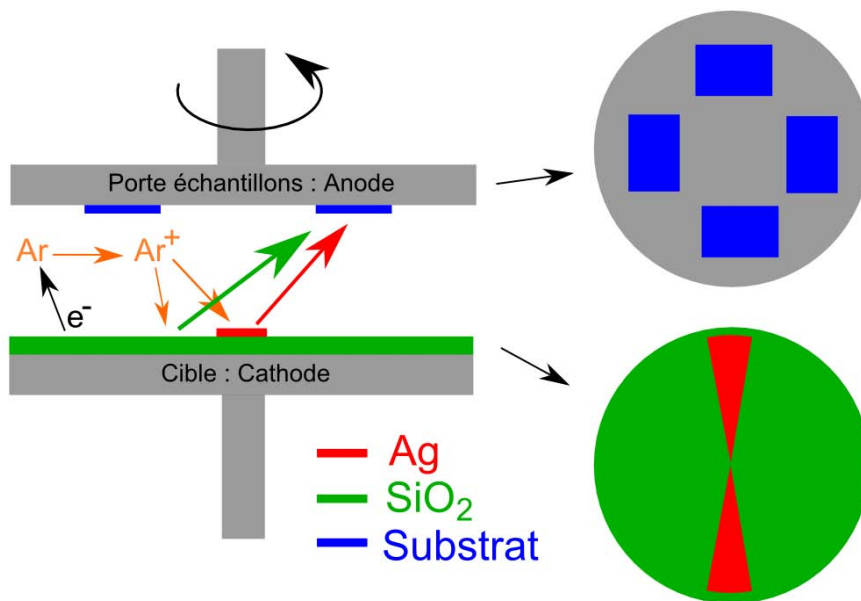


FIG. 3.15 – Schéma du dispositif de co-pulvérisation

triangles d'argent ont été placés sur la cible de silice ce qui entraîne une fraction volumique d'argent de 10% dans la couche. La durée de la pulvérisation a été choisie afin d'obtenir une couche de 150 nm.

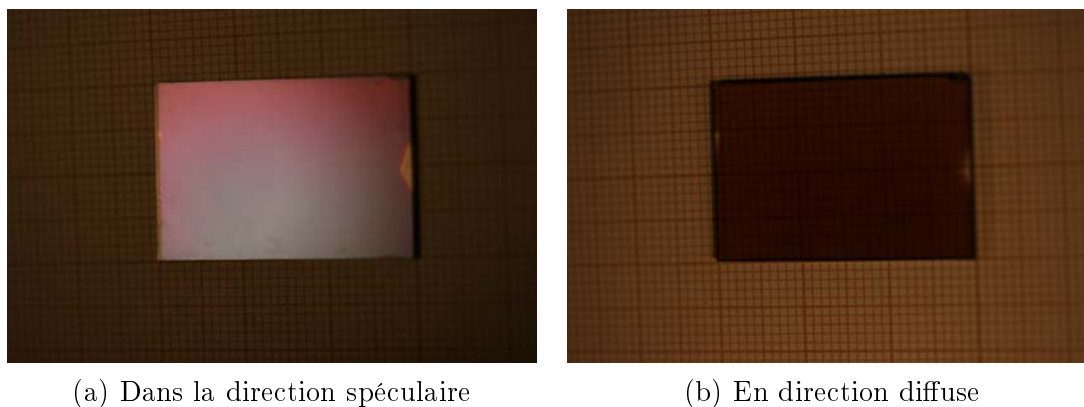


FIG. 3.16 – Images de l'échantillon 1 réalisé par la technique de co-pulvérisation

Des mesures réalisées au profilomètre viennent confirmer que l'épaisseur de la couche est de 150 nm du côté rouge (en haut) de l'échantillon et qu'elle atteint 170 nm du côté violet (en bas). Le seul paramètre non défini par des mesures est le rayon des particules. Des images de microscopie électronique réalisées sur des échantillons produits avec le même équipement font apparaître des particules dont le rayon varie entre 5 et 10 nm.

La figure 3.17 présente des photographies de deux autres échantillons réalisés avec cette technique.

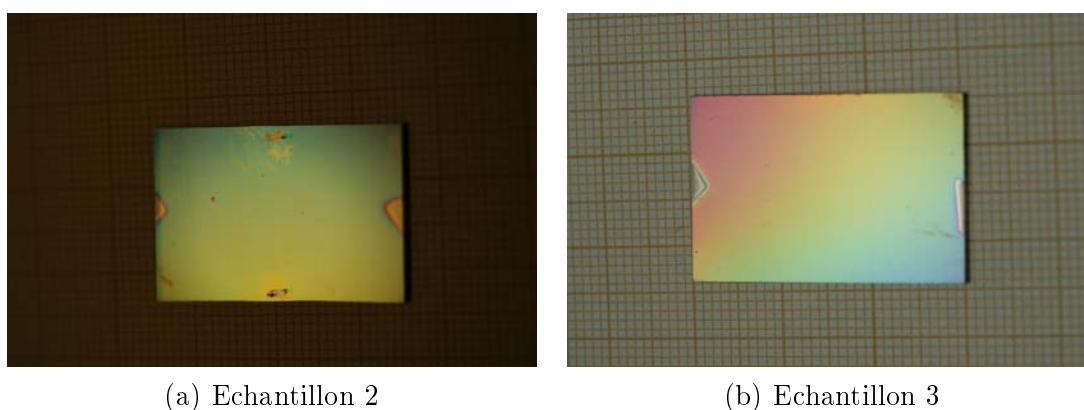


FIG. 3.17 – Images d'échantillons, réalisés par la technique de co-pulvérisation, en réflexion spéculaire

3.4.3 Mesures et comparaisons

Des mesures ont été effectuées avec le spectrophotomètre Cary 5 sur l'échantillon 1 présenté figure 3.16.

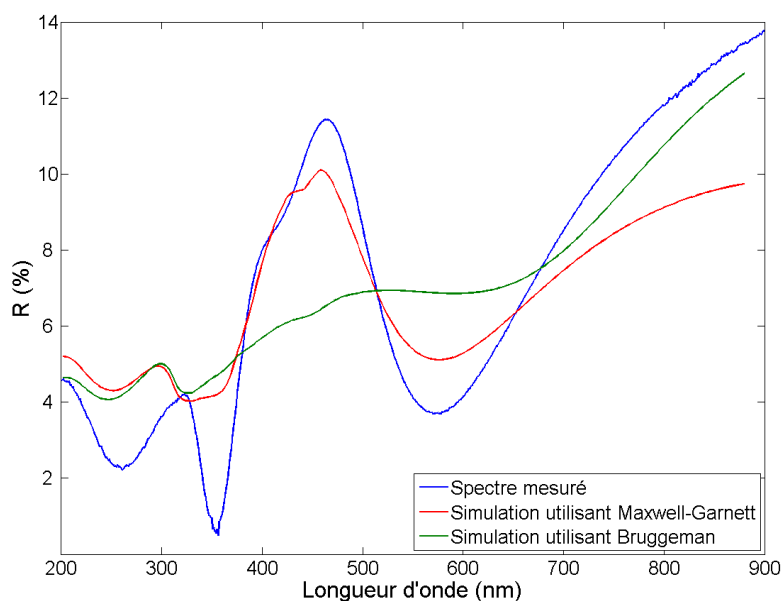


FIG. 3.18 – Spectre mesuré sur l'échantillon 1 et les spectres simulés associés

Sur la figure 3.18, deux spectres simulés sont comparés au spectre mesuré sur l'échantillon à l'endroit où l'épaisseur de la couche est de 150 nm. Ces deux spectres sont réalisés en utilisant les mêmes paramètres :

- une épaisseur de couche de 150 nm ;
- une fraction volumique d'argent de 10% ;
- une matrice de silice dont l'indice est référencé ;
- un rayon des particules de 7 nm ;
- un substrat d'indice 1,5.

La seule différence vient du modèle de milieu effectif utilisé : MAXWELL GARNETT dans le premier cas et BRUGGEMAN dans le second. La comparaison entre le spectre mesuré et les spectres simulés confirme que le modèle de MAXWELL GARNETT est celui qui fournit le meilleur accord avec la mesure. Il est donc celui qui convient le mieux pour calculer l'indice optique des couches hétérogènes présentes dans la structure des lustres et sera désormais le seul utilisé dans les simulations. Cette expérience vient par ailleurs confirmer la capacité du modèle développé à simuler les propriétés optiques de structures multicouches.

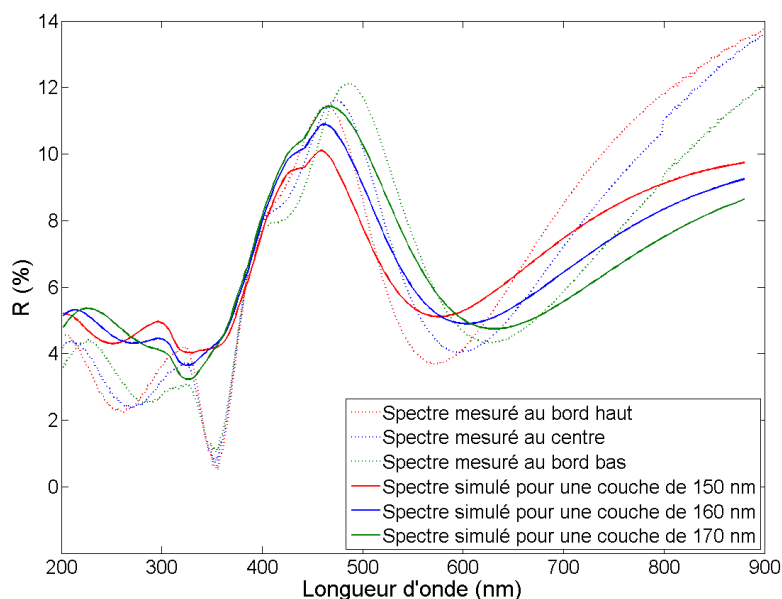


FIG. 3.19 – Spectres mesurés sur l'échantillon 1 et les spectres simulés associés

Le modèle peut alors être utilisé pour expliquer des variations de couleur sur les échantillons. Dans le cas de l'échantillon 1, nous avons vu que l'épaisseur de la couche évolue de haut en bas (du rouge vers le violet) passant de 150 nm à 170 nm. La figure 3.19 présentent les spectres mesurés sur le bord haut, le centre et le bord bas et compare ces mesures à des simulations réalisées pour des épaisseurs de couche différentes, les autres paramètres restant constants.

L'adéquation entre les mesures et les simulations montre que la variation de l'épaisseur de la couche, à l'origine d'une variation dans la longueur d'onde du minimum autour de 600 nm (équation 2.24), est bien la cause de la variation de couleur observée.

Sur la figure 3.20, on peut voir un autre exemple de convergence entre mesure et simulation. Il s'agit d'une mesure effectuée au goniospectrophotomètre sur l'échantillon 2 présenté figure 3.17(a). Cet échantillon est identique au précédent à l'origine (une couche de 150 nm contenant de l'argent) puis il est recouvert d'une couche de silice de 50 nm. Sa structure est donc similaire à celle présenté figure 3.1. En comparant les photos et les spectres des échantillons 1 et 2, il apparaît clairement que la couche superficielle a une forte importance sur la couleur finale de la structure.

L'échantillon 3 visible figure 3.17(b) est constitué d'une couche dont l'épaisseur

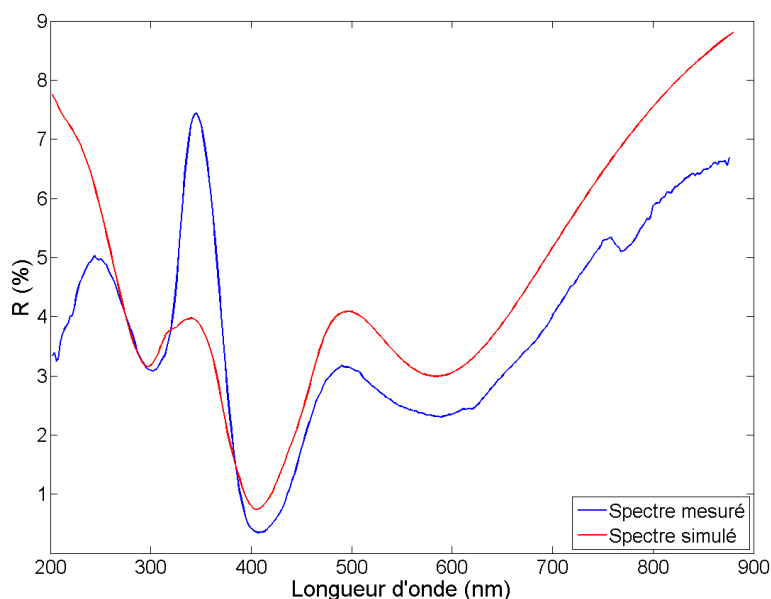


FIG. 3.20 – Spectre mesuré sur l'échantillon 2 et le spectre simulé associé

prévue était de 250 nm. Les conditions de dépôt n'étant pas similaires en tout point de l'échantillon, l'épaisseur de la couche fabriquée varie entre 190 nm (partie bleue) et 400 nm (partie rouge). Dans ce cas, la variation d'épaisseur ne permet pas d'expliquer en totalité la variation de couleur. La concentration en métal évolue elle aussi d'une zone à une autre.

Cependant, cet échantillon illustre un point essentiel : il est possible d'obtenir une vaste gamme de couleurs avec une structure qui ne contient que de l'argent.

Maintenant que le modèle est validé, il reste à montrer qu'il peut être utilisé pour simuler les propriétés optiques des céramiques lustrées.

3.5 Comparaison entre mesures sur les lustres et simulations

3.5.1 Estimer les paramètres

Le modèle créé permet de simuler les propriétés optiques d'une structure multicouche dont les couches peuvent contenir des particules métalliques. Les paramètres qu'il faut fournir pour réaliser une simulation sont :

- l'épaisseur des couches ;

- la constante diélectrique des couches qui ne contiennent pas de particules ;
- la constante diélectrique de la matrice si la couche contient des particules ;
- le type de métal et sa fraction volumique dans la couche ;
- le rayon des particules.

Pour pouvoir réaliser des simulations, il est donc nécessaire d'obtenir un maximum d'informations sur la valeur de ces paramètres. Les images de microscopie électronique par transmission (MET) fournissent des renseignements sur la taille des particules et l'épaisseur des couches. Cependant, la réalisation de ces images nécessite le prélèvement de matière d'une part et d'autre part la préparation et l'analyse des échantillons requièrent un fort investissement en temps et en moyens.

Sur des objets conservés dans les musées, il est exclu d'imaginer une analyse systématique des structures par MET puisque la nature patrimoniale de ces objets implique l'utilisation de techniques d'investigation de la structure non-destructives.

La spectroscopie de rétrodiffusion RUTHERFORD détaillée à l'annexe B procure une analyse, sans contact et sans dégradation, de la structure et de la composition chimique des matériaux. Ces avantages font d'elle une technique de choix pour l'étude des lustres. A priori, l'étude des spectres RBS recèle toute l'information sur les métaux en présence, la fraction volumique de métal dans les couches et la distribution en profondeur des éléments révélant l'épaisseur des différentes couches.

Cependant, mis à part la nature des métaux présents, les informations recueillies après l'étude des spectres RBS possèdent un degré de fiabilité moindre que celles obtenues par l'étude des images MET de par le procédé d'extraction des données. En effet, pour obtenir la structure, il faut modéliser le spectre mesuré ce qui, vu le nombre de paramètres en jeu, n'est pas un problème dont la solution est unique. Il faut donc considérer les résultats des mesures par spectroscopie RBS comme des indications précieuses et non comme une représentation fidèle de la structure.

De plus, comme pour l'analyse des images MET, l'analyse RBS reste une analyse ponctuelle.

Par ailleurs, un certain nombre d'informations peut être extrait de l'étude des spectres mesurés en réflexion spéculaire comme il l'a été montré dans la partie 2.3.2. La présence de minima fixes autour de 420 nm ou 560 nm laisse présager respectivement de la présence de nanoparticules d'argent et de cuivre. L'analyse de l'évolution de la longueur d'onde des minima en fonction de l'angle d'incidence apporte une information sur l'épaisseur des couches en jeu ainsi que sur l'indice optique de ces couches.

3.5.2 Essais de simulation

Une première simulation concerne l'échantillon présenté dans la partie 2.3.2 dont les spectres de réflexion en spéculaire pour différents angles sont présentés figure 2.25 page 60. L'analyse du spectre RBS mesuré sur cet échantillon conclut à la structure suivante :

Couche	e (nm)	Ag (%)	Cu (%)
1	312	0	0
2	170	0	2.3
3	99	0	1.2

TAB. 3.2 – Structure obtenue à partir de la modélisation du spectre RBS mesuré sur l'échantillon 1250d

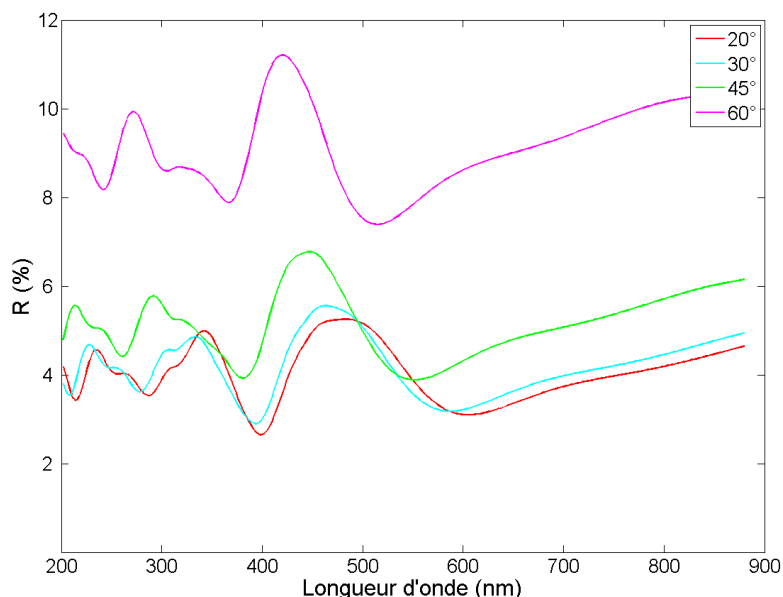


FIG. 3.21 – Spectres de réflexion spéculaire simulés pour différents angles à partir de la structure définie dans le tableau 3.2

Les spectres simulés à partir de cette structure sont présentés sur la figure 3.21. L'indice utilisé pour la première couche, les matrices et le substrat correspond à celui du verre (1,5) et le rayon des particules est de 10 nm. En comparant cette figure à la figure 2.25, il apparaît clairement que les spectres simulés ne correspondent pas aux spectres mesurés. Cela illustre le fait que la structure obtenue à

partir de l'analyse des spectres RBS ne doit pas être considérée comme la structure réelle.

En utilisant l'analyse des spectres mesurés, une structure peut être envisagée qui diffère de la précédente. Il s'agit d'une structure à deux couches. La première, d'une épaisseur de 20 nm, ne contient pas de particules. La seconde inclut une fraction volumique de cuivre de 2% et a une épaisseur de 400 nm qui correspond à l'épaisseur de couche déduite de l'analyse des minima. Les autres paramètres sont identiques aux précédents. Les spectres obtenus en utilisant cette structure sont présentés figure 3.22.

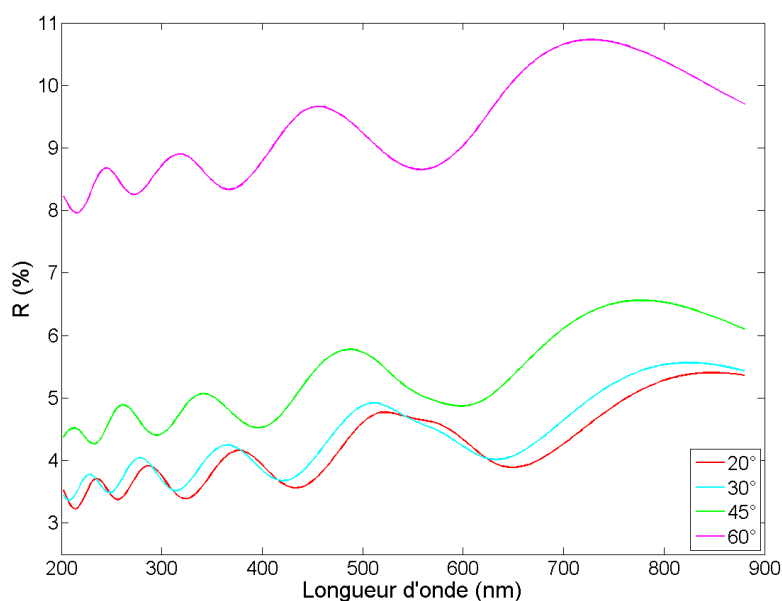


FIG. 3.22 – Spectres de réflexion spéculaire simulés pour différents angles à partir de la structure décrite dans la partie 3.5.2

La similitude entre les 2.25 et 3.22 est cette fois-ci évidente. Les minima apparaissent pour les spectres simulés aux mêmes longueurs d'onde que sur les spectres mesurés. Les aplatissements, dû à l'absorption plasmon, observés entre 550 et 600 nm sur les spectres mesurés à 20° et 30° sont bien reproduits sur les spectres simulés.

Si l'allure des spectres est bien rendue avec le modèle, la différence essentielle entre les spectres mesurés et les spectres simulés vient de l'intensité. Le coefficient de réflexion pour les spectres simulés est bien plus élevé que celui des spectres mesurés. L'écart relatif entre les minima et les maxima est aussi plus marqué sur les spectres mesurés.

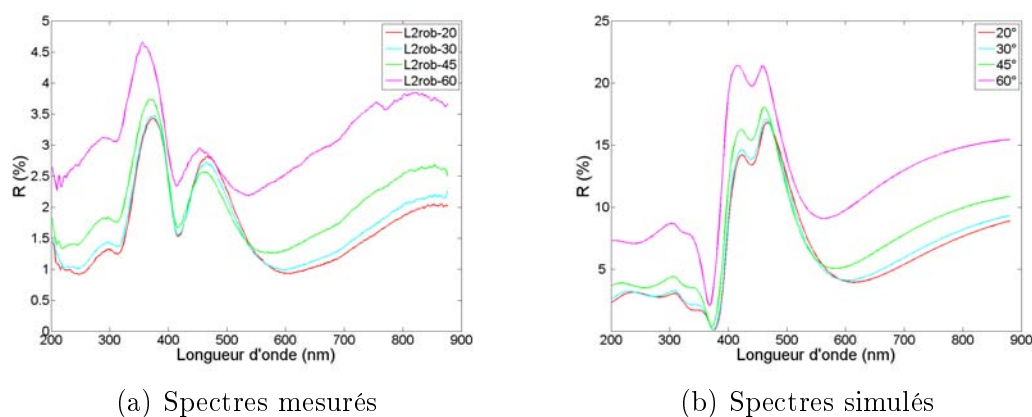


FIG. 3.23 – Étude des propriétés optiques de l'échantillon L2rob

Couche	Structure RBS			Structure simulée		
	e (nm)	Ag (%)	Cu (%)	e (nm)	Ag (%)	Cu (%)
1	14	0	0	15	0	0
2	114	12	0	165	8	0

TAB. 3.3 – Structure obtenue à partir de la modélisation du spectre RBS mesuré sur l'échantillon L2rob et la structure utilisée pour les simulations

La figure 3.23 expose les spectres mesurés sur l'échantillon L2 ainsi que les spectres issus de simulations réalisées en utilisant la structure définie dans le tableau 3.3. Encore une fois, l'allure générale des spectres est bien simulée. Dans ce cas, la forte absorption plasmon visible sur les spectres mesurés vers 420 nm est difficile à reproduire. Ce problème est lié au fait que l'intensité des spectres simulés est une nouvelle fois bien plus élevée que celle des spectres mesurés. Pour la simulation, la taille des particules a été surévaluée ($R = 50$ nm) afin de faire apparaître une absorption marquée.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle combinant diverses théories a été développé afin de simuler la manière avec laquelle la lumière interagit avec une structure multicouche dont certaines couches peuvent contenir des nanoparticules métalliques. Avant d'être utilisé, le modèle a été validé en étant appliqué à des structures types réalisées dans ce but.

L'utilisation du modèle nécessite la connaissance de nombreux paramètres. Les dispositifs permettant de connaître la valeur de ces paramètres ne peuvent nous

renseigner que de manière parcellaire. De par l'absence de données complètes sur la structure, nous sommes confrontés à un cas de résolution de problème inverse.

Si la structure est connue, il est simple d'utiliser le modèle pour calculer des spectres de réflexion. Déterminer la structure à partir des spectres mesurés est un problème, inverse du précédent, bien plus compliqué car il n'a pas forcément une solution unique. Ceci explique que les structures simulées peuvent être différentes de celles que les mesures de structure peuvent nous fournir. Le but est bien de simuler l'effet final en essayant de coller au mieux aux données de structures, celles-ci n'étant par ailleurs pas toujours d'une absolue fiabilité. Les structures simulées résultent alors d'un mélange entre les données obtenues et un tâtonnement pour obtenir le meilleur accord entre mesures et simulations.

Malgré les difficultés qui viennent d'être évoquées, le modèle a été utilisé afin de simuler les spectres mesurés sur des céramiques lustrées. Les exemples illustrent la pertinence du modèle construit mais aussi ses limites. Bien que le modèle permette de reproduire *qualitativement* l'allure générale des spectres mesurés, il n'est pas capable de reproduire *quantitativement* les données.

Ces limites découlent essentiellement de la non prise en compte dans le modèle de tous les effets de diffusion. En effet, dans le cadre du modèle développé dans cette partie, l'énergie lumineuse n'est réfléchi par la structure que dans une seule direction : la direction spéculaire. Or, les phénomènes de diffusion répartissent l'énergie lumineuse dans toutes les directions, diminuant ainsi la part d'énergie réfléchi dans la direction spéculaire. Le modèle ne peut donc que surestimer l'intensité des spectres de réflexion dans la direction spéculaire.

Au-delà d'un mauvais accord quantitatif entre mesures et simulations, l'absence de prise en compte des phénomènes de diffusion entraîne une divergence fondamentale entre les résultats fournis par le modèle et ceux correspondants aux objectifs fixés pour ce travail. Le modèle construit ne peut simuler que les effets observés dans la direction spéculaire alors que l'objectif est de développer un modèle capable de simuler les propriétés optiques des lustres dans n'importe quelle direction. Seule l'incorporation des phénomènes de diffusion dans le modèle peut permettre d'atteindre cet objectif.

Pour ouvrir des pistes sur la manière d'intégrer les effets de diffusion, il faut étoffer la caractérisation optique des échantillons.

En effet, les premières mesures présentées ont laissé en suspend une question essentielle. La couleur observée dans la direction spéculaire est différente de celle observée dans les directions diffuses. Mais comment se fait la transition entre les deux ? Est-elle brutale ? Se fait-elle de manière progressive ? Que peut nous apprendre l'étude de cette transition ?

Les mesures effectuées pour répondre à ces questions allaient donner une nouvelle impulsion à ce travail.

Bibliographie

- [1] J.D. Jackson. *Classical electrodynamics, 2nd edition*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
- [2] Serge Berthier. *Optique des milieux composites*. Polytechnica, Paris, 1993.
- [3] M. May et A.M. Cazabat. *Optique*. Dunod, Paris, 1996.
- [4] F. Abelès. Sur la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux stratifiés. *Ann. Phys.*, 5 :596, 1950.
- [5] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin. *Physique du solide*. EDP Sciences, 2002.
- [6] Hervé Portales. *Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe*. PhD thesis, 2001.
- [7] U. Kreibig. Electronic properties of small silver particles : the optical constants and their temperature dependence. *J. Phys. F : Metal Phys*, 4 :999–1014, 1974.
- [8] J.C. Maxwell Garnett. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 203 :385, 1904.
- [9] J.C. Maxwell Garnett. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, B205 :237, 1906.
- [10] <http://www.cpmoh.u-bordeaux.fr/PagesEquipes/aime/Nanoscience2005/ecole/cours/vallee.pdf>.

Chapitre 4

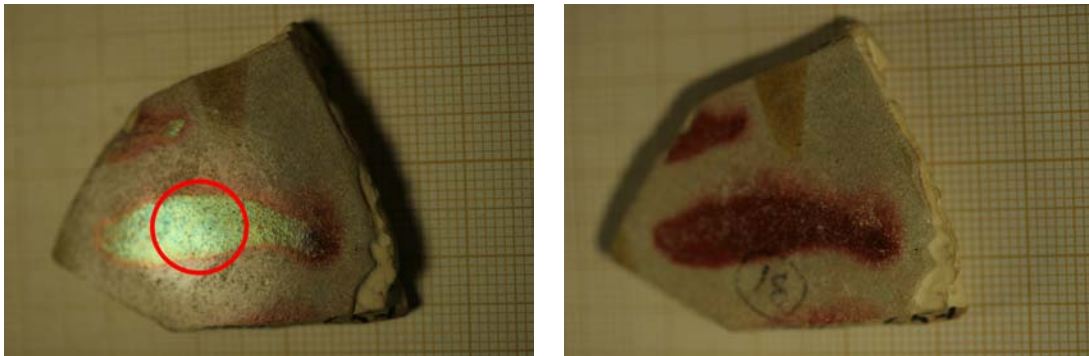
Une nouvelle voie

La découverte commence avec la conscience d'une anomalie, c'est-à-dire l'impression que la nature, d'une manière ou d'une autre, contredit les résultats attendus dans le cadre du paradigme qui gouverne la science normale.

THOMAS KHUN

4.1 Des mesures autour de la direction spéculaire

4.1.1 Un premier essai



(a) En spéculaire

(b) En diffus

FIG. 4.1 – Images de l'échantillon MAOS 657d

La première mesure de spectres dans une direction autre que la direction spéculaire a été réalisée sur l'échantillon MAOS 657d. Le cercle rouge sur la figure 4.1(a) marque l'emplacement de la zone où la mesure a été effectuée. La figure

4.2(a) présente l'évolution des spectres de réflexion dans la direction spéculaire pour différents angles. L'évolution des spectres caractéristique de l'effet d'iridescence est clairement visible. Il y a deux minima d'interférence qui se déplacent en fonction de l'angle d'incidence (entre 300 et 400 nm et entre 600 et 700 nm) et un minimum fixe aux alentours de 560 nm qui traduit la présence de nanoparticules de cuivre dans la structure.

Il s'agit maintenant de réaliser des mesures de spectres de réflexion en dehors de la direction spéculaire, c'est-à-dire pour des directions diffuses. Le goniospectrophotomètre, avec ses bras orientables, se prête parfaitement à ce type de mesures. Le bras supportant la fibre d'illumination ne bouge pas, fixant l'angle d'incidence θ_i de la lumière sur l'échantillon. Le bras supportant la fibre de détection se déplace dans le plan d'incidence ($\phi_r = 180^\circ$) de telle sorte que seul l'angle de détection θ_r varie.

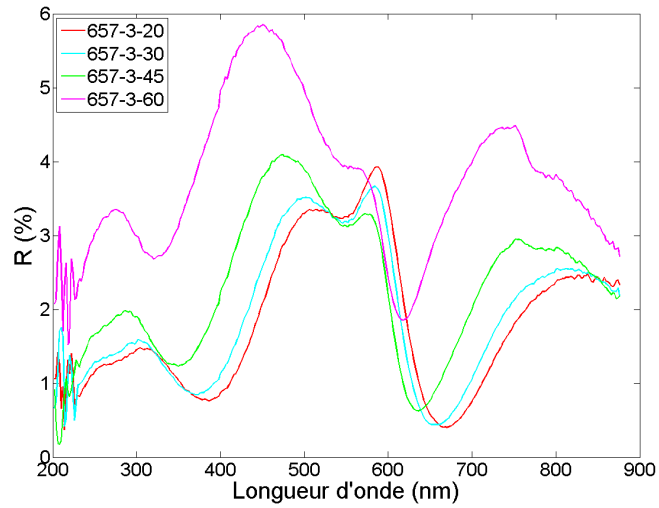
Les spectres mesurés sur l'échantillon 657d pour un angle d'incidence de 20° et divers angles de réflexion sont visibles sur la figure 4.2(b)¹. Le spectre ayant l'intensité la plus forte est celui mesuré dans la direction spéculaire. A 3° de cette direction (spectres 20-17 et 20-23) l'intensité mesurée a déjà beaucoup diminuée par rapport à celle du spectre mesuré dans la direction spéculaire. Ainsi, afin de pouvoir comparer l'allure des différents spectres, il est nécessaire de les normaliser. La figure 4.3(a) est celle obtenue suite à cette normalisation.

Les spectres de la figure 4.3(a) peuvent se répartir en sous-groupes en fonction de leur apparence. Le spectre mesuré en direction spéculaire et ceux mesurés en diffus à 17° et 23° possèdent une allure identique. Or, comme le travail réalisé jusqu'à présent l'a montré, ce sont principalement les phénomènes d'interférence qui dictent l'allure des spectres de réflexion dans la direction spéculaire. Le fait que des spectres mesurés dans des directions diffuses possèdent la même forme qu'un spectre mesuré dans la direction spéculaire laisse entendre que ce sont aussi des phénomènes d'interférence qui entrent en jeu dans ces directions. Pourrait-il y avoir des effets d'interférence en dehors de la direction spéculaire contrairement à ce qui était avancé dans la partie 3.2.1 ?

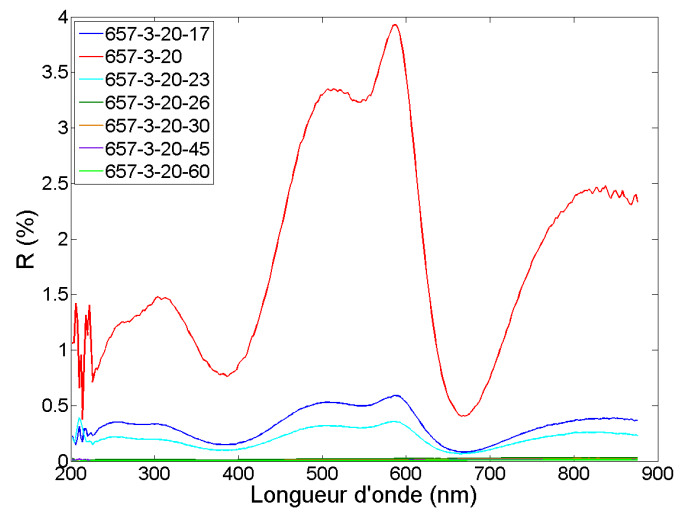
Les spectres mesurés à 30° , 45° et 60° partagent aussi une même distribution spectrale, très différente de celle observée pour les spectres précédemment cités. Cette fois ci, il semble donc que les effets d'interférence ne soient pas à invoquer pour expliquer les mesures. Dans ce cas, quels sont les effets qui viennent expliquer l'allure de ces spectres ?

Le cas le plus intéressant, et qui peut ici beaucoup nous guider, est celui du spectre mesuré à 26° . En le comparant aux spectres des deux autres groupes, on constate qu'il possède les pics à 500 et 600 nm comme les spectres mesurés à 17° ,

¹La légende d'un spectre mesuré dans une direction diffuse se lit : n° échantillon - n° de la zone de mesure - angle d'incidence θ_i - angle de réflexion θ_r

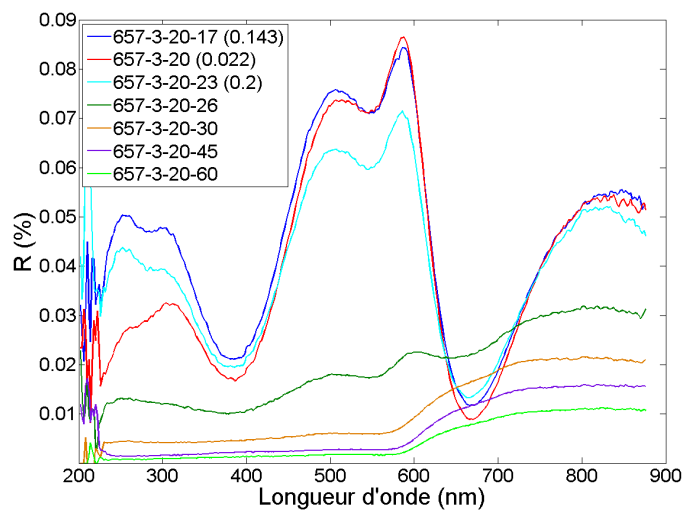


(a) En spéculaire à différents angles

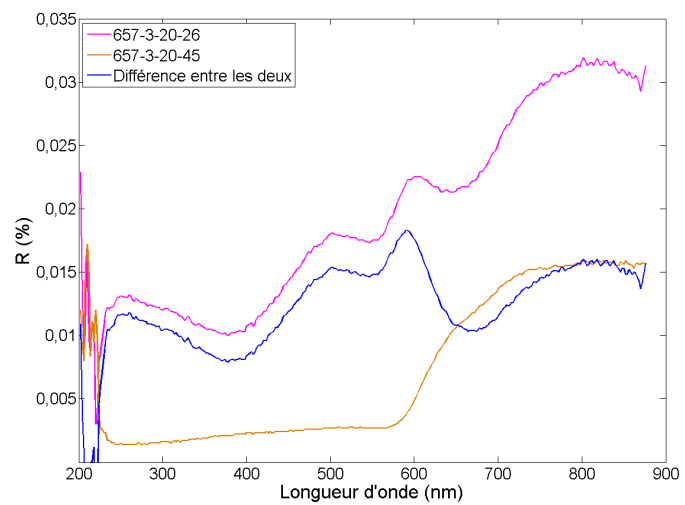


(b) En direction spéculaire et pour différentes directions diffuses pour un angle d'incidence de 20°

FIG. 4.2 – Spectres mesurés sur l'échantillon MAOS 657d



(a) Spectres de la figure 4.2(b) normalisés



(b) Décomposition du spectre mesuré à 26°

FIG. 4.3 – Spectres mesurés en diffus sur l'échantillon MAOS 657d

20° et 23°. Mais il ressemble aussi beaucoup aux spectres mesurés à 30°, 45° et 60°. Son allure semble être un mélange de celles des deux autres types de spectres mesurés.

Afin de mettre cela en évidence, il suffit de soustraire au spectre mesuré à 26° le spectre mesuré à 45°. La figure 4.3(b) présente le résultat de cette opération. Le spectre obtenu a la même forme que les spectres mesurés près de la direction spéculaire.

Le spectre mesuré à 26° est donc bien la somme de deux spectres :

- un spectre ayant l’allure de ceux mesurés autour de la direction spéculaire ;
- un spectre ayant l’allure de ceux mesurés loin de la direction spéculaire dans une zone désignée comme le diffus lointain.

Il faut désormais expliquer à quoi sont dues ces contributions et comment elles se couplent.

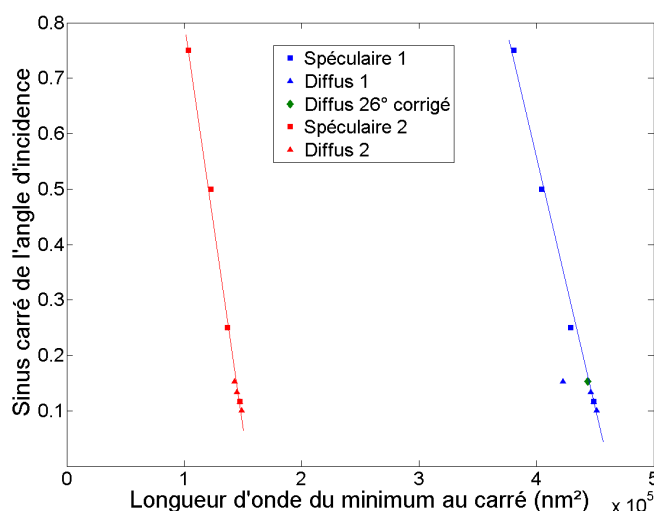


FIG. 4.4 – Analyse des minima des spectres des figures 4.2(a), 4.3(a) et 4.3(b)

Pour ce qui concerne les spectres autour de la direction spéculaire, leur allure semblent découler des mêmes effets d’interférence que ceux ayant lieu dans la direction spéculaire. Pour vérifier cela, nous pouvons étudier l’évolution de la longueur d’onde des minima en fonction de l’angle d’incidence comme cela a été fait dans la partie 2.3.3. Sur la figure 4.4, cette variation a été tracée pour les minima des spectres mesurés dans la direction spéculaire (figure 4.2(a)) pour les deux minima d’interférence.

Les minima présents sur les spectres mesurés à 17°, 23° et 26° ont été ajoutés selon le protocole suivant. S’il s’agit bien de minima d’interférence, celle-ci doit

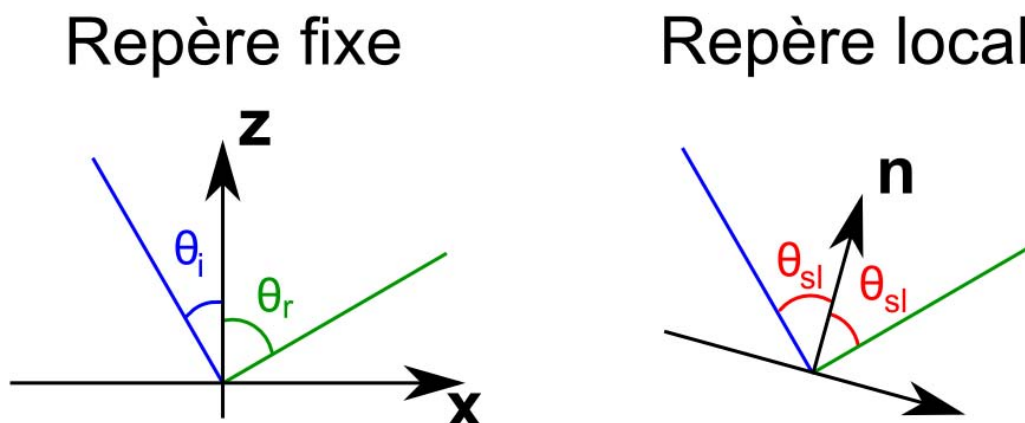


FIG. 4.5 – Les deux repères utilisés

avoir lieu dans la direction de réflexion spéculaire. Il faut donc avancer l'idée selon laquelle une direction diffuse par rapport au repère fixe lié à l'échantillon à l'échelle macroscopique et utilisé jusqu'à présent correspond à la direction spéculaire dans un repère local. La figure 4.5 illustre le passage entre ces deux repères.

L'angle d'incidence spéculaire local pour les spectres mesurés en diffus dans le repère fixe est donc, si $\phi_r = \phi_i + \pi$:

$$\theta_{s_{local}} = \frac{\theta_i + \theta_r}{2} \quad (4.1)$$

Ce qui est considéré comme spéculaire dans le repère local est considéré comme du diffus dans le repère fixe sauf quand $\theta_{s_{local}} = \theta_i = \theta_r$, c'est-à-dire quand $\mathbf{n} = \mathbf{z}$. Pour ajouter les points correspondant aux directions diffuses sur la figure 4.4, c'est l'angle $\theta_{s_{local}}$ qui est utilisé.

Les points ajoutés collent parfaitement à l'équation des minima d'interférence dans le cas du deuxième minimum (entre 300 et 400 nm). Dans le cas du premier minimum, le point correspondant au minimum du spectre mesuré à 26° est décalé par rapport à la droite qui joint les autres points.

L'explication de cette anomalie est liée à la nature de ce spectre. La longueur d'onde utilisée est celle du minimum sur le spectre final, qui est la somme de deux composantes. Or, dans l'étude des minima, c'est le minimum de la composante correspondant aux effets interférentiels qui devraient être utilisée puisque l'ajout de la contribution ressemblant aux spectres mesurés en diffus lointain vient décaler le minimum sur le spectre final.

Pour vérifier cette hypothèse, il suffit de tracer le point correspondant au mi-

nimum du spectre mesuré à 26° auquel la contribution du diffus lointain est retranchée (figure 4.3(b)) et qui correspond à la seule composante due aux effets interférentiels. Le point obtenu colle alors parfaitement avec le résultat prédit par la relation 2.24.

Ces observations viennent confirmer que les spectres obtenus dans le diffus autour de la direction spéculaire dérivent de phénomènes interférentiels ayant lieu dans la direction diffuse en question.

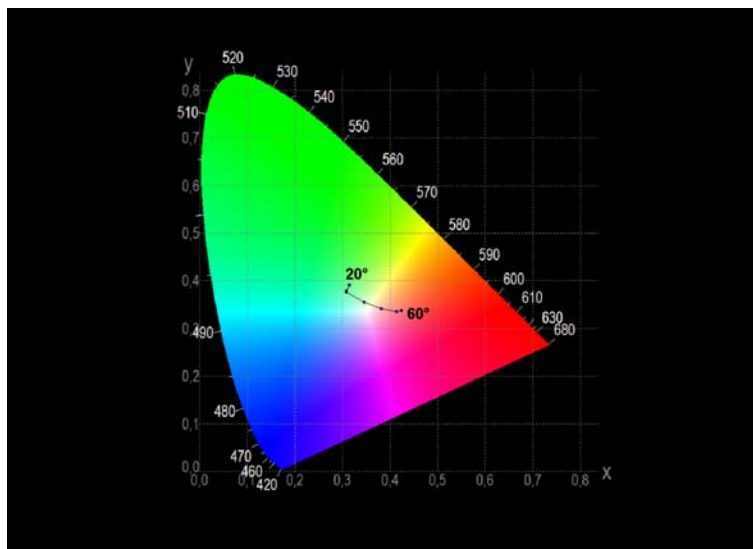


FIG. 4.6 – Evolution de la couleur entre le diffus et le spéculaire sur l'échantillon MAOS 657d

L'évolution des spectres en fonction de la direction de réflexion ne fait que traduire l'évolution de la couleur de l'échantillon qui est illustrée par la figure 4.6. Le changement de couleur entre le vert, dans la direction spéculaire, et le rouge, dans le diffus lointain, ne se fait pas de manière abrupte comme on aurait pu le penser jusqu'à présent. La transition est continue et finalement ce ne sont pas uniquement deux couleurs (spéculaire/diffus) que le lustre va présenter mais bien toute une gamme de couleurs.

Les observations faites sur l'échantillon MAOS 657d vont être complétées par la présentation d'autres exemples. Les enseignements tirés de toutes ces mesures alimenteront ensuite la discussion sur l'origine des effets observés et sur la manière de modifier le modèle afin de pouvoir les reproduire.

4.1.2 Autres exemples

L'échantillon MAOS 1250d

L'échantillon MAOS 1250d a été largement étudié dans les précédents chapitres. Les mesures hors de la direction spéculaire sur la zone 1 indiquée figure 2.23 sont présentées sur la figure 4.7(a). Les spectres y sont déjà normalisés afin de pouvoir être comparés.

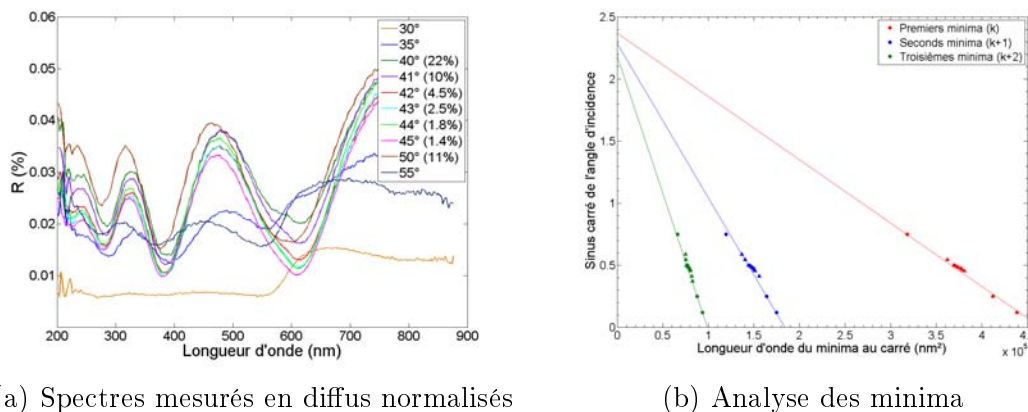


FIG. 4.7 – Mesures en diffus avec un angle d'incidence de 45° sur l'échantillon MAOS 1250d

Les mesures réalisées entre 40° et 50° présentent des distributions spectrales très similaires. Les nombreux minima d'interférence y sont bien visibles. Le spectre mesuré à 30° présente lui une allure toute différente. Entre les deux, les spectres mesurés à 35° et 55° laisse apparaître des minima d'interférence, tout en présentant une bande similaire à celle du spectre mesuré à 30° pour les longueurs d'onde supérieures à 560 nm.

Une nouvelle fois, les spectres peuvent être séparés en trois catégories en fonction de leur allure :

- ceux proches de la direction spéculaire ;
- ceux correspondant à ce qui a été appelé le diffus lointain ;
- ceux qui présentent des caractéristiques communes aux deux types précédents et que l'on peut qualifier de spectres intermédiaires.

Ces catégories seront particulièrement bien illustrées par l'étude des spectres mesurés sur l'échantillon suivant.

L'analyse des minima des spectres mesurés dans les directions proches de la direction spéculaire vient compléter le travail réalisé dans la partie 2.3.3 et la figure 2.27. Les nouveaux points ajoutés sur ce graphe (triangle de la figure 4.7(b)) suivant

le protocole défini dans la section précédente sont en accord avec l'équation 2.24. Cela confirme une nouvelle fois le caractère interférentiel des effets ayant lieu dans le diffus autour du spéculaire.

L'échantillon 1583-1897

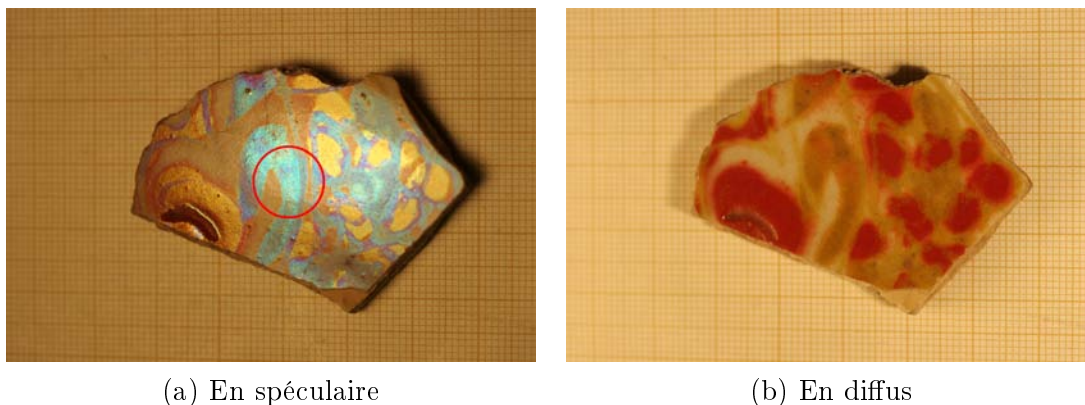


FIG. 4.8 – Images de l'échantillon 1583-1897

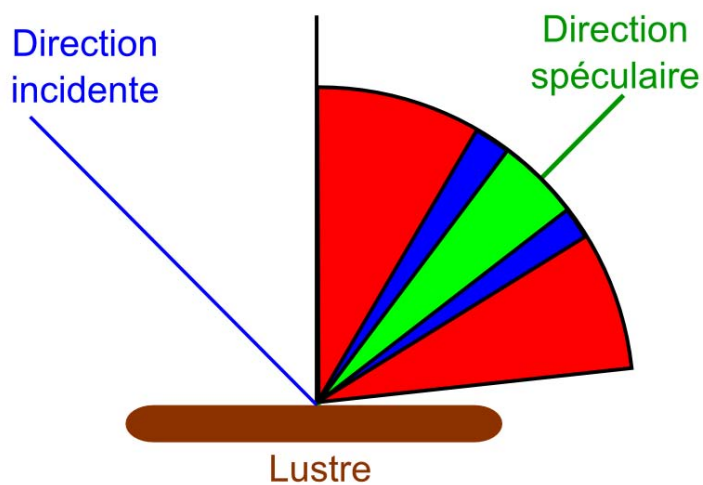


FIG. 4.9 – Découpage des directions de réflexion dans le plan d'incidence

Afin de présenter encore plus en détail l'évolution des spectres et de la couleur entre la direction spéculaire et le diffus lointain, 33 spectres ont été mesurés sur l'échantillon 1583-1897 (figure 4.8). Une mesure a été réalisée dans le plan d'incidence tous les 5° entre 0° et 35° et entre 55° et 80° et tous les degrés entre 35° et 55° , l'angle d'incidence étant de 45° .

Pour illustrer l'évolution des spectres, ceux-ci sont répartis par groupes sur la figure 4.10. Le découpage des groupes correspond à un découpage angulaire du plan d'incidence illustré par la figure 4.9. Sur chaque graphe, les spectres en pointillés correspondent aux spectres mesurés à des angles supérieurs à 45° .

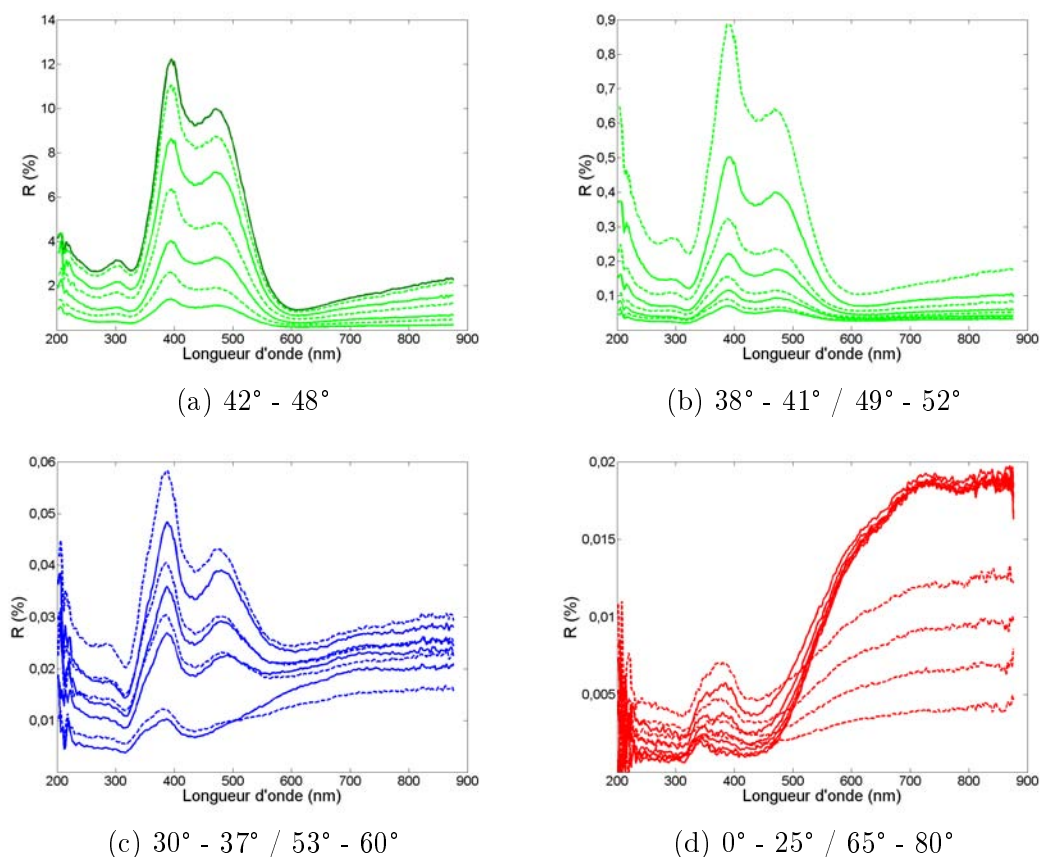


FIG. 4.10 – Spectres mesurés sur l'échantillon 1583-1897 dans différentes directions avec un angle d'incidence de 45° . Les couleurs utilisées pour les spectres correspondent à la zone dans laquelle ils ont été mesurés par rapport à la figure 4.9.

Les spectres visibles sur les deux premières figures (4.10(a) et 4.10(b)) ont une allure similaire à celle du spectre mesuré dans la direction spéculaire, en vert foncé et ayant l'intensité la plus forte sur la figure 4.10(a). Plus on s'éloigne de la direction spéculaire d'un côté comme de l'autre, plus l'intensité des spectres diminue. Au passage, on note la présence d'un minimum fixe aux alentours de 420 nm traduisant la présence de particules d'argent dans la structure.

Les spectres de deux positions symétriques par rapport à la direction spéculaire (35° et 55° par exemple dans le cas d'un angle d'incidence de 45°) ne sont pas

parfaitement symétriques. Pour chaque couple, l'intensité du spectre mesuré pour un angle supérieur à 45° est toujours supérieure à celle de son symétrique par rapport à la direction spéculaire. Ainsi, l'ordre des spectres sur la figure 4.10(a) est le suivant : 45° , 46° , 44° , 47° , 43° , 48° et 42° .

La figure 4.10(d) regroupe les spectres mesurés dans les directions correspondantes au diffus lointain. Ceux-ci ont une allure complètement différente de celles des précédents. Ils présentent une large bande située dans les grandes longueurs d'onde du visible qui ressemble à celles déjà observées sur les échantillons précédents dans la zone de diffus lointain. Parmi ces spectres, ce sont ceux mesurés pour des angles inférieurs à 45° qui présentent une intensité plus forte. Entre 0° et 35° et mis à part le pic entre 300 et 400nm dont l'intensité décroît quand on s'éloigne du spéculaire, les spectres présentent une intensité constante. En revanche l'intensité des spectres mesurés entre 65° et 80° décroît lorsque l'on s'éloigne du spéculaire.

La dernière catégorie de spectres, que l'on peut qualifier de spectres de transition, est illustrée par la figure 4.10(c). Au delà de la transition qu'ils représentent au niveau de leur allure qui est une combinaison entre celles des deux catégories précédentes, on observe une transition en ce qui concerne l'intensité de la réflexion. Pour le premier couple de spectres (37° et 53° , les deux plus intenses sur la figure), c'est le spectre mesuré à 53° qui est le plus intense, comme c'est le cas pour les couples de spectres de la première catégorie auxquels ils s'apparentent le plus. Lorsque l'on s'éloigne de la direction spéculaire, pour les longueurs d'onde comprises entre 450 et 900 nm, l'intensité des spectres mesurés pour les angles inférieurs à 45° devient supérieure à celle mesuré pour des angles plus grands que 45° comme c'est le cas pour les spectres de la deuxième catégorie.

D'après les analyses faites sur les deux derniers groupes, le pic visible sur les spectres entre 300 et 400 nm présente un comportement qui le lie, de par son évolution sur tous les spectres, au phénomène responsable de l'allure des spectres de la première catégorie. Cela revient à dire que bien que très loin angulairement de la direction spéculaire, des phénomènes interférentiels ont toujours lieu.

Les différentes zones identifiées dans l'espace sont représentées en trois dimension sur la figure 4.11. Le premier phénomène, marqué par la production d'interférence, demeure le plus intense dans un cône d'une dizaine de degrés autour du spéculaire (en vert) et masque alors complètement le second. Ce dernier n'apparaît de manière identifiable sur les spectres que lorsque l'intensité des deux phénomènes sont équivalentes (zone bleue) puis domine pour les directions éloignées angulairement de plus d'une quinzaine de degrés de la direction spéculaire (en rouge). Le second phénomène est présent dans toutes les directions alors que l'intensité du premier décroît fortement lorsque l'on s'éloigne de la direction spéculaire et de

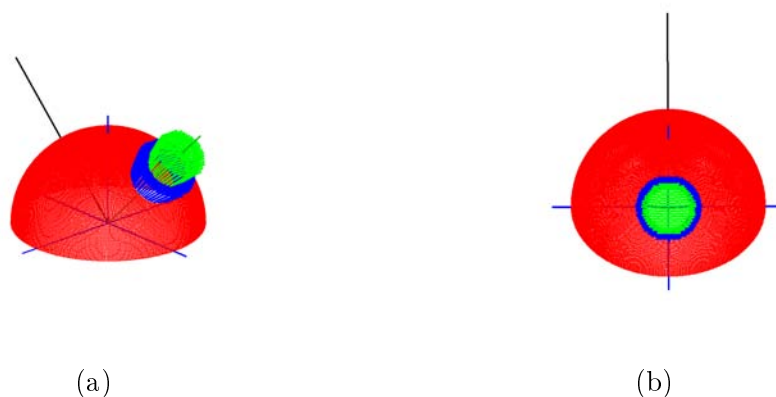


FIG. 4.11 – Découpage angulaire du demi-espace dans lequel la lumière est réfléchie. La direction incidente apparaît en noir, la direction spéculaire en vert foncé.

vient nul passée une distance angulaire à la direction spéculaire supérieure à une trentaine de degrés.

Les nombreux spectres mesurés permettent d'illustrer de manière très précise l'évolution de la couleur de l'échantillon lorsque l'on se déplace dans le plan d'incidence, d'un angle de réflexion de 0° à un angle de 80° (figure 4.12).

Pour l'échantillon 1583-1897, la couleur pour un angle de réflexion de 0° est jaune-orangée. En se rapprochant de la direction spéculaire, cette couleur change passant par des jaunes, verts, bleus pour atteindre une couleur bleue très saturée dans la direction spéculaire. Lorsque l'angle de réflexion devient supérieur à 45° , la couleur repasse par les bleus et les verts et à 80° , la couleur de l'échantillon est à nouveau jaune. Il est important de noter ici que le trajet aller et retour entre la couleur en diffus lointain et en spéculaire n'est pas exactement le même. Les points de départ et d'arrivée ne sont pas non plus situés exactement au même endroit. Ceci s'explique par l'asymétrie observée sur l'allure des spectres pour deux directions qualifiées alors de symétriques.

En fait, ces directions qualifiées de symétriques dans les paragraphes précédents ne le sont pas puisque le système complet dont il faut considérer les propriétés de symétrie est composé de la direction réfléchie *et* de la direction incidente. Le couple $(45^\circ, 35^\circ, 180^\circ) - (45^\circ, 55^\circ, 180^\circ)$, dont les composantes sont désignées par $(\theta_i, \theta_r, \phi_r)$, ne forme pas un couple de directions symétriques (figure 4.13(a)). Cela signifie que ces deux directions ne possèdent pas le même angle $\theta_{s_{local}}$. Par contre, le couple $(45^\circ, 45^\circ, 170^\circ) - (45^\circ, 45^\circ, 190^\circ)$ forme lui un couple de directions symétriques l'une de l'autre (figure 4.13(b)), décrites par le même angle $\theta_{s_{local}}$ dans leur repère local.

Il est donc intéressant d'aller voir ce qui se passe hors du plan d'incidence

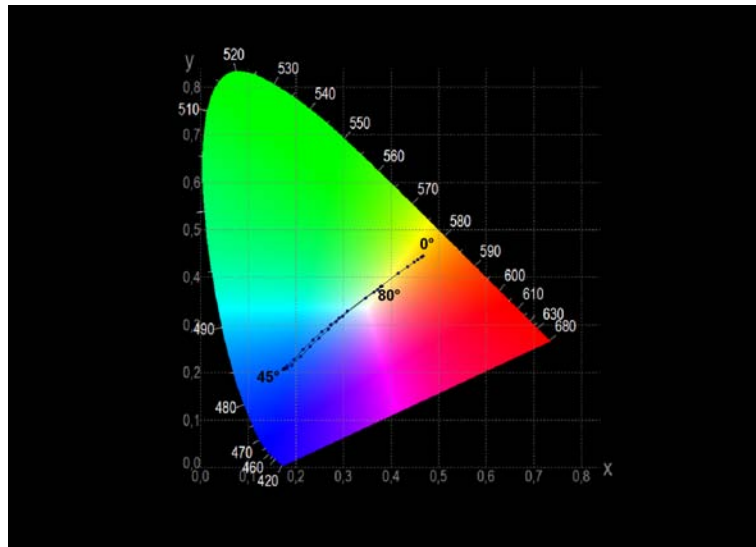
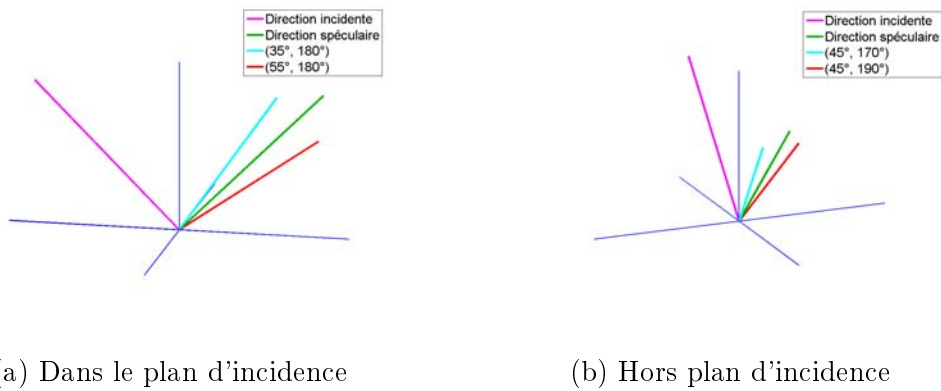


FIG. 4.12 – Evolution de la couleur entre le diffus et le spéculaire dans le plan d'incidence sur l'échantillon 1583-1897



(a) Dans le plan d'incidence

(b) Hors plan d'incidence

FIG. 4.13 – Différents couples de directions

lorsque les angles θ_i et θ_r sont fixés mais que l'angle ϕ_r varie. La variation de couleur correspondant aux spectres mesurés dans ce cas est illustrée par la figure 4.14, l'angle θ_r étant fixé à 45° et l'angle ϕ_r variant entre 150° et 210° (tous les 5° entre 150° et 170° et entre 190° et 210° et tous les degrés entre 170° et 190°).

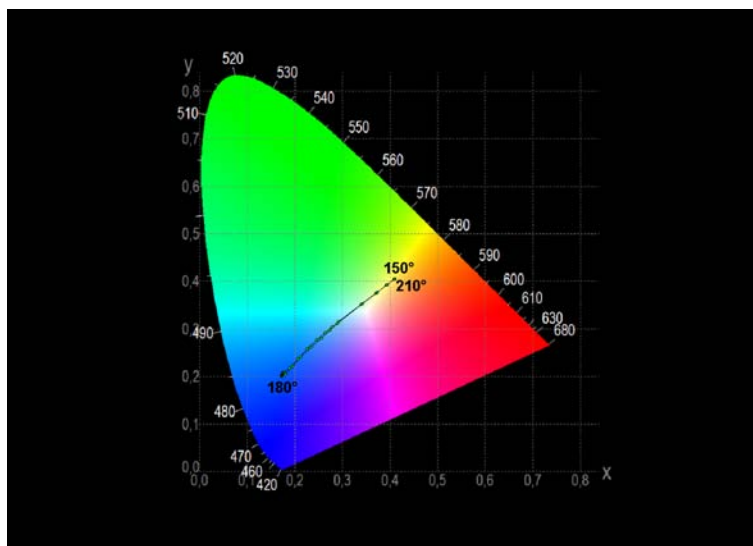


FIG. 4.14 – Evolution de la couleur entre le diffus et le spéculaire hors du plan d'incidence sur l'échantillon 1583-1897

L'évolution de la couleur est cette fois-ci parfaitement symétrique. Le départ et l'arrivée de la variation de couleur dans l'espace colorimétrique, correspondants à des directions symétriques, se font au même point.

Toutes les mesures réalisées dans cette section nous ont ouvert des pistes de réflexion afin de comprendre les effets qui vont devoir être reproduits par le modèle pour simuler les propriétés optiques des lustres dans toutes les directions. Deux phénomènes semblent responsables des effets observés. Le premier est lié à la production d'interférence et n'a lieu que dans une zone angulaire réduite autour de la direction spéculaire. Le second phénomène intervient dans toutes les directions. Son intensité est toujours relativement faible.

Il s'agit maintenant de comprendre physiquement la source de ces phénomènes en gardant à l'esprit la conclusion du chapitre 3 concernant la prise en compte des phénomènes de diffusion.

4.2 Interpréter les mesures

4.2.1 Le diffus lointain

Si autour du spéculaire, les effets d'interférence sont prépondérants et viennent expliquer l'allure des spectres mesurés, ils ne jouent pas de rôle dans le diffus lointain. Quels sont alors les éléments dans la structure qui peuvent intervenir dans la production d'effets colorés ?

Quelle que soit la direction incidente ou réfléchie de la lumière sur la structure, l'absorption plasmon liée à la présence des nanoparticules de métal a toujours lieu. Au travers de cette absorption, les particules métalliques produisent le même effet que celui des pigments dans une peinture. En utilisant la formule 3.63, il est possible de calculer le spectre de la lumière traversant une couche contenant des particules métalliques. La figure 4.15 présente des simulations de tels spectres pour une couche d'indice $n = 1.5$ et d'épaisseur $e = 400$ nm qui contient une fraction volumique de 10% de particules métalliques d'argent ou de cuivre d'un rayon de 10 nm.

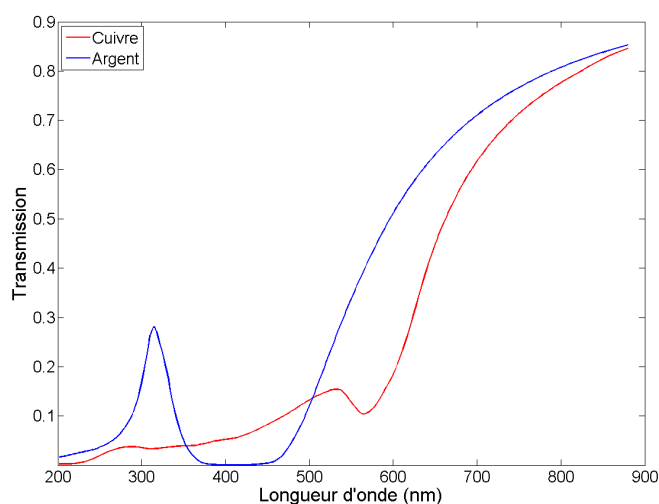


FIG. 4.15 – Spectres de transmission de la lumière au travers d'une couche contenant des particules métalliques

Les deux spectres présentent une bande dans les grandes longueurs d'onde du visible mais la longueur d'onde de coupure de cette bande dépend du métal présent : elle est de 500 nm pour l'argent et de 600 nm pour le cuivre.

La similitude entre ces spectres et ceux mesurés présentés dans la section précédente est frappante. Pour l'échantillon 1583-1897 qui contient des particules

d'argent, la longueur d'onde de coupure de la bande se situe bien à 500 nm (figure 4.10(d), page 112) et pour les deux autres échantillons qui contiennent du cuivre, elle se situe aux alentours de 600 nm (figure 4.3(b), page 106). C'est donc bien l'absorption de la lumière par les nanoparticules qui vient expliquer l'allure des spectres mesurés dans le diffus lointain.

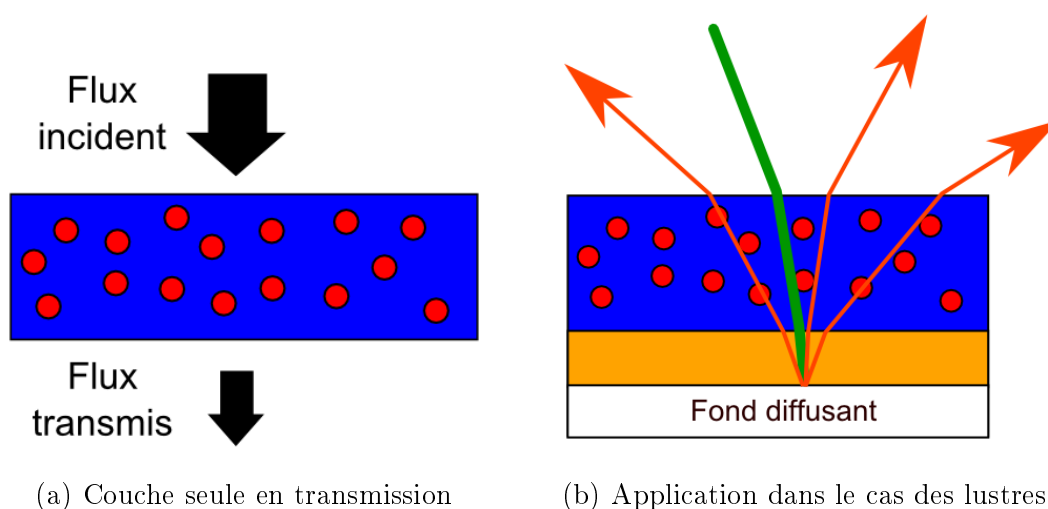


FIG. 4.16 – L'absorption par la couche contenant des particules

Dans notre cas, la lumière ne traverse pas l'échantillon de part en part comme sur la figure 4.16(a). Elle traverse la structure, est réfléchiée par un support diffusant et traverse la structure à nouveau. Seulement, la lumière, arrivant dans une direction fixée, doit être réfléchiée dans toutes les directions. Ceci n'est possible que si l'on fait intervenir le fond diffusant constitué par la glaçure hétérogène.

Le fond, de par les effets de diffusion de volume qui le caractérise, va rétrodiffuser une partie de la lumière incidente dans toutes les directions comme indiqué sur la figure 4.16(b). Ces effets de diffusion vont entraîner l'apparition de déphasage entre les différentes ondes. Les ondes réfléchies ne peuvent donc plus interférer.

L'absorption va dépendre de la longueur du trajet parcouru par la lumière lorsqu'elle traverse la ou les couches qui contiennent des particules. Plus l'angle d'incidence ou de réflexion est élevé, plus le trajet parcouru dans ces couches est long et plus la lumière est absorbée.

En considérant que la glaçure agit comme un fond diffusant lambertien, la réflexion par cette couche peut être modélisée par un coefficient de réflexion R_{fd} qui dépend du cosinus de l'angle de réflexion.

Ainsi, l'intensité des spectres de réflexion diminue lorsque l'angle de réflexion augmente, ce qui a été constaté sur les spectres mesurés sur l'échantillon 1583-1897

(figure 4.10(d)). De plus, l'intensité obtenue pour des spectres mesurés à un même angle θ_r mais pour des valeurs de ϕ_r différentes est alors constante entraînant la symétrie observées pour les mesures en diffus lointain hors plan d'incidence sur l'échantillon 1583 (figure 4.12).

4.2.2 Près du spéculaire

A l'effet de diffusion que l'on vient de présenter, viennent s'ajouter, dans les directions proches de la direction spéculaire, des effets interférentiels similaires à ceux observés dans la direction spéculaire. L'allure des spectres et l'analyse des minima indiquent que c'est bien la même structure qui produit les effets d'interférence dans toutes les directions autour de la direction spéculaire.

L'analyse des minima nous apporte la clé pour comprendre comment ces effets d'interférence se produisent aussi en dehors de la direction spéculaire. En effet, le protocole utilisé pour l'analyse des minima nous a conduit à introduire un repère local dans lequel la lumière est réfléchi dans la réflexion spéculaire par rapport à une normale \mathbf{n} . Physiquement, cela induit que la portion de surface qui réfléchit la lumière dans une direction diffuse dans le repère fixe est inclinée par rapport au plan horizontal. C'est donc la rugosité de la surface qui vient expliquer ce phénomène d'interférence hors spéculaire.

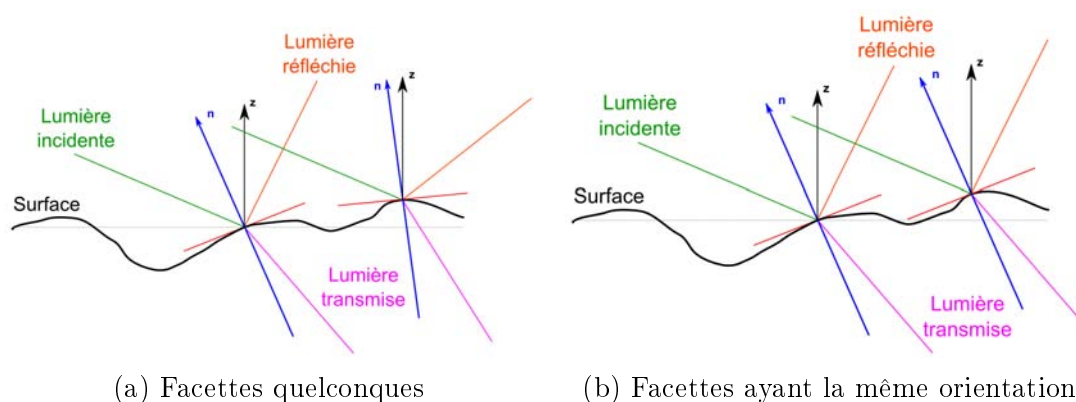


FIG. 4.17 – Vue en deux dimensions de la réflexion et transmission par une surface rugueuse

La surface se décrit comme un ensemble de facettes chacune caractérisée par sa normale \mathbf{n} . La lumière est réfléchi par chaque facette dans la direction spéculaire locale (figure 4.17(a)). A l'échelle de l'échantillon, et dans le repère fixe qui lui est associé, la lumière est alors réfléchi dans des directions diffuses.

Si la rugosité est faible, les facettes possèdent une inclinaison qui reste proche du plan horizontal et la lumière diffusée par la surface se concentre autour de la direction spéculaire. L'effet d'interférence se trouve alors cantonné autour de la direction spéculaire comme l'analyse des spectres l'a montré.

La réflexion sur chaque facette correspond à une réflexion sur une interface plane, n'introduisant pas de déphasage aléatoire. Lorsque les facettes possèdent des normales parallèles, elles réfléchissent la lumière dans la même direction et les ondes ainsi émises peuvent alors interférer (figure 4.17(b)). La diffusion de la lumière par une surface légèrement rugueuse permet donc d'expliquer l'existence des effets d'interférence dans des directions proches de la direction spéculaire.

4.2.3 Vers un nouveau modèle

Les mesures réalisées sur les échantillons ont montré que les spectres obtenus résultent de la somme de deux composantes :

- une composante cohérente dont l'allure est due à des phénomènes d'interférence ;
- une composante incohérente qui s'explique par les phénomènes d'absorption par les particules métalliques.

L'analyse détaillée des effets a permis d'expliquer l'origine de ces composantes en invoquant l'intervention des phénomènes de diffusion :

- diffusion causée par la surface rugueuse dans le cas de la composante cohérente ;
- diffusion de volume liée à l'hétérogénéité de la glaçure dans le cas de la composante incohérente.

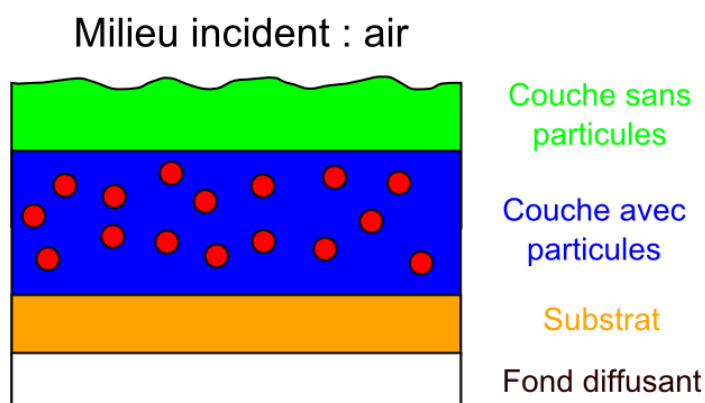


FIG. 4.18 – Nouvelle structure prenant en compte les phénomènes de diffusion

Afin de reproduire les spectres mesurés présentés dans la partie 4.1, il faut intégrer les sources de diffusion à la structure utilisée jusqu'à présent pour les simulations, c'est-à-dire une surface rugueuse et un fond diffusant (figure 4.18).

Pour modéliser l'interaction entre la lumière et cette nouvelle structure, il faut tout d'abord nous intéresser plus en détails à la rugosité de surface afin de vérifier que celle-ci possède les propriétés de diffusion pouvant expliquer les phénomènes d'interférence hors de la direction spéculaire.

4.3 Caractériser la rugosité de surface

4.3.1 Mesurer la rugosité

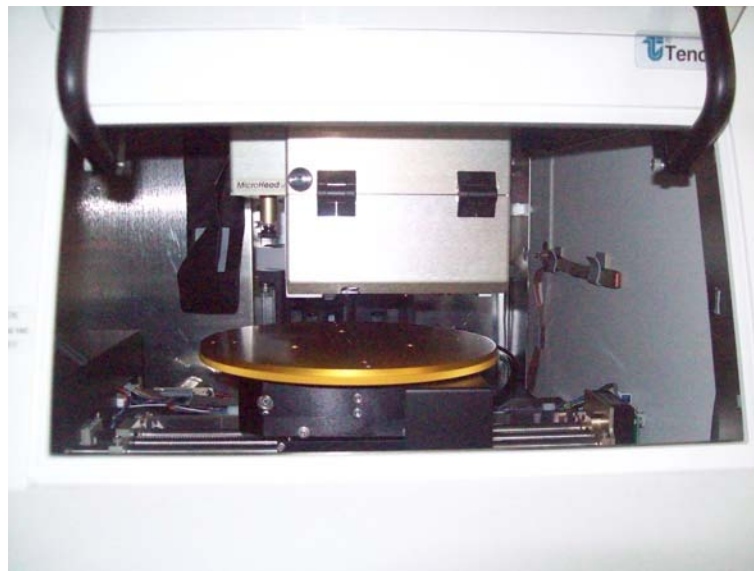


FIG. 4.19 – Photographie du profilomètre

Pour mesurer la rugosité d'une surface, un profilomètre mécanique a été utilisé (figure 4.19). Cet appareil est muni d'une pointe en diamant qui vient sonder la surface par contact direct avec l'échantillon. La force exercée par la pointe sur l'échantillon est maintenue constante permettant ainsi d'enregistrer le déplacement vertical de celle-ci. Il est possible de régler la longueur de la trace mesurée ainsi que la fréquence d'acquisition et donc la distance entre deux points de mesure, le déplacement de la pointe se faisant à vitesse constante.

La figure 4.20(a) présente une mesure de $z = h(x)$ réalisée avec le profilomètre sur un lustre. Cette figure donne l'impression que la surface est très rugueuse mais ceci est dû aux échelles utilisées pour les axes. Sur le graphe 4.20(a), l'axe

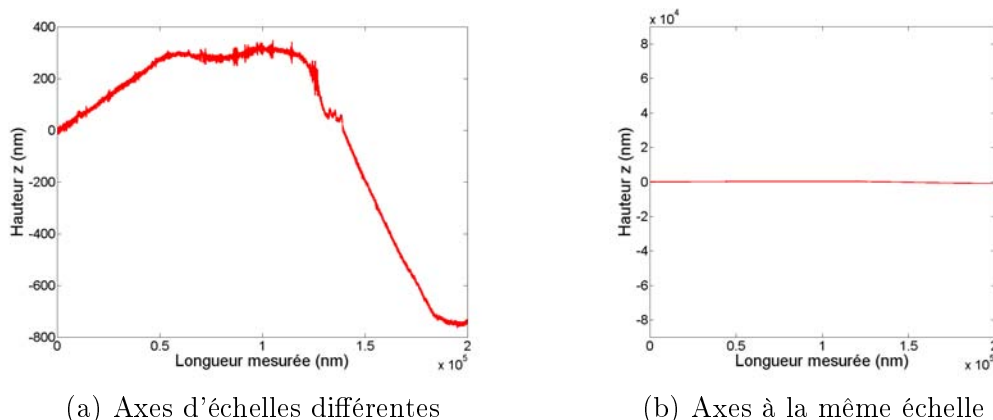


FIG. 4.20 – Profil $z = h(x)$ d'une surface de lustre mesurée au profilomètre

des ordonnées est 1000 fois plus dilaté que l'axe des abscisses. Lorsque les deux axes sont remis à la même échelle (figure 4.20(a)), on s'aperçoit finalement que la surface est très peu rugueuse.

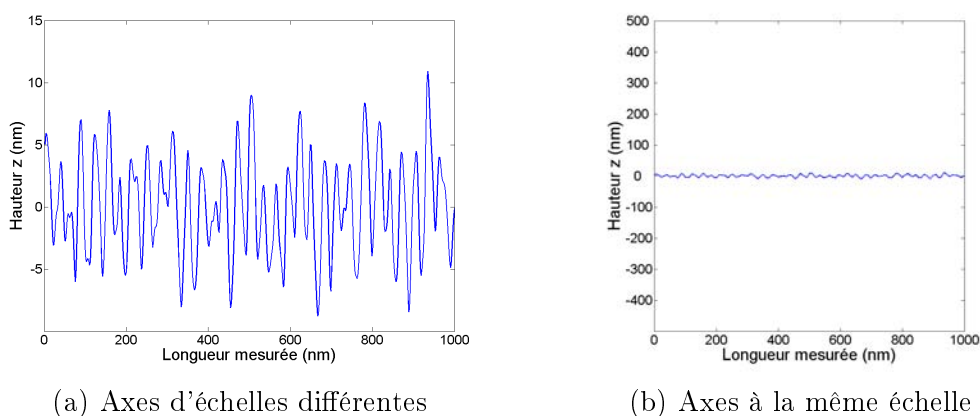


FIG. 4.21 – Profil $z = h(x)$ d'une surface de lustre mesurée au profilomètre

Une portion (0,5%) de la surface présentée sur la figure 4.20(a) est visible sur la figure 4.21. Une nouvelle fois, l'échelle utilisée peut modifier l'image que l'on se fait de la rugosité de la surface. Cette figure illustre bien le fait qu'il existe différentes échelles de rugosité, en fonction de la longueur de la trace mesurée. Afin de comparer ces différentes rugosités, il est nécessaire de définir les paramètres qui vont nous permettre de la caractériser.

4.3.2 Les paramètres caractéristiques

Deux paramètres sont couramment utilisés pour caractériser la rugosité des surfaces : l'écart-type σ et la longueur de corrélation τ .

L'écart-type

L'écart-type permet de caractériser la valeur moyenne de la différence de hauteur entre la hauteur z_i d'un point et la hauteur moyenne z_0 des N points qui forment la mesure. Mathématiquement, la valeur de σ est obtenue en utilisant la formule :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - z_0)^2 \quad (4.2)$$

L'équation 4.2 peut s'écrire différemment si l'on regroupe les N_i points qui ont la même ordonnée z_i :

$$\sigma^2 = \sum_{z_i=z_{min}}^{z_{max}} \frac{N_i}{N} (z_i - z_0)^2 \quad (4.3)$$

Le rapport $\frac{N_i}{N}$ nous donne la probabilité que l'ordonnée d'un point soit z_i . On peut alors définir une distribution de probabilité $f(z)$ et l'équation 4.3, en faisant tendre la discrétisation en z vers 0, équivaut à [1] :

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} f(z) (z - z_0)^2 dz \quad (4.4)$$

La distribution de probabilité vérifie :

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(z) dz = 1 \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{\infty} z f(z) dz = z_0 \quad (4.5)$$

La distribution de probabilité la plus souvent rencontrée est la distribution gaussienne :

$$f(z) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.6)$$

Les deux surfaces présentées sur la figure 4.22 possèdent des distributions gaussiennes de hauteur (figure 4.23) ayant le même écart-type. Pourtant, elles apparaissent bien différentes. L'écart-type n'est pas un paramètre suffisant pour caractériser une surface. Un autre paramètre doit être introduit : la longueur de corrélation.

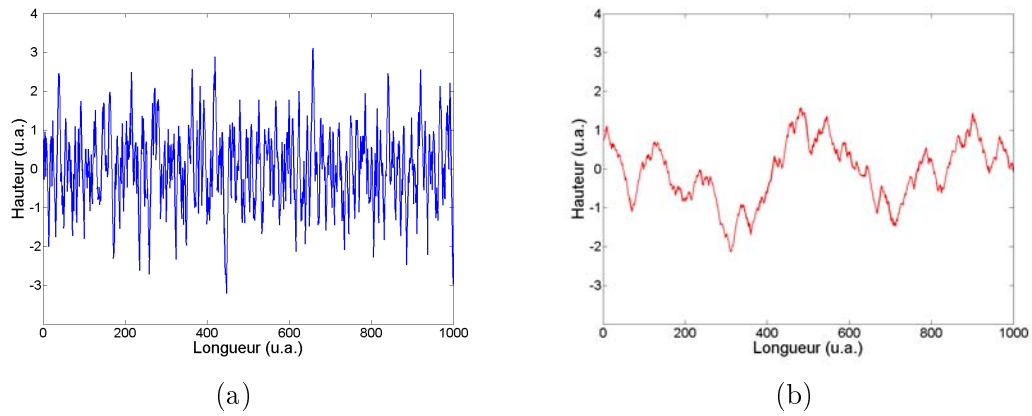


FIG. 4.22 – Exemples de surfaces à distribution de probabilité de hauteur gaussiennes et caractérisées par la même valeur de σ

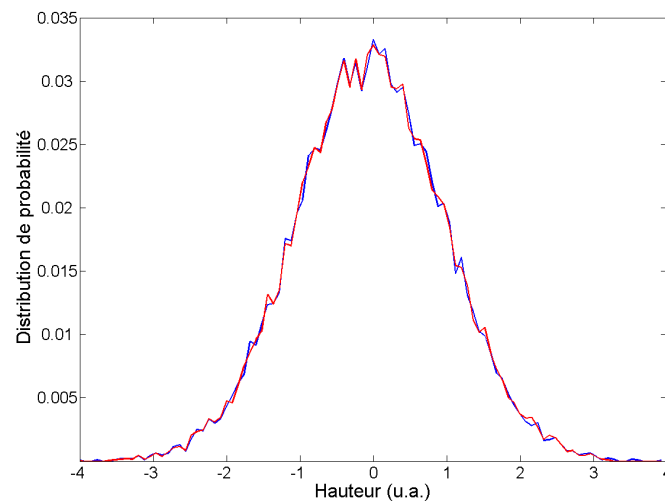


FIG. 4.23 – Distribution de probabilité des hauteurs pour les surfaces de la figure 4.22

La longueur de corrélation

La différence entre les deux surfaces présentées sur la figure 4.22 vient de la fréquence à laquelle la hauteur varie lorsque l'on se déplace sur la surface. Dans le cas 4.22(a), la hauteur varie plus rapidement que dans le cas 4.22(b). La longueur de corrélation, traduisant la fréquence avec laquelle la hauteur varie, permet de caractériser cette différence.

Pour déterminer ce paramètre, il faut tout d'abord calculer la fonction d'auto-corrélation $C(x)$ de la fonction $h(x)$ [1] :

$$C(x) = \frac{\langle h(x_0) h(x_0 + x) \rangle}{\sigma^2} = \frac{1}{\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} h(x_0) h(x_0 + x) dx_0 \quad (4.7)$$

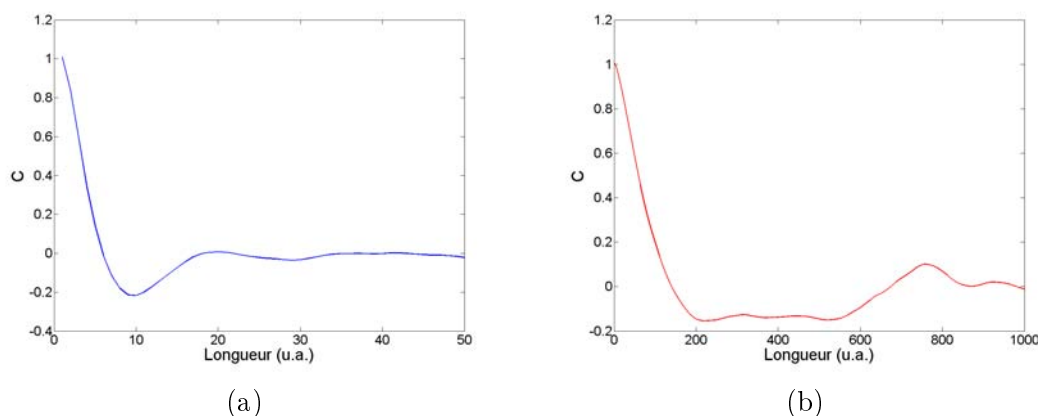


FIG. 4.24 – Fonction d'autocorrélation calculées pour les surfaces de la figure 4.22

Les oscillations de la fonction $C(x)$ visible sur la figure 4.24 sont dues au fait que la portion de surface utilisée pour le calcul de $C(x)$ est finie. La longueur de corrélation τ est déterminée à partir de l'étude de la fonction $C(x)$ et dépend du profil théorique choisi pour cette fonction. Parmi ces profils, les plus utilisés sont le profil gaussien :

$$C(x) = \exp\left(-\frac{x^2}{\tau^2}\right) \quad (4.8)$$

et le profil suivant :

$$C(x) = \frac{\tau^2}{(\tau^2 + x^2)^2} \quad (4.9)$$

Dans le premier cas, τ correspond à la valeur de x pour laquelle $C = e^{-1}$ et dans le second pour laquelle $C = 0.25$. Ainsi, en considérant un profil gaussien, la

longueur de corrélation pour la surface 4.22(a) est égale à 4 u.a. et elle est de 75 u.a. pour la surface 4.22(b).

Les deux surfaces, bien qu'étant caractérisées par le même écart-type σ , se différencient par la valeur de leur longueur de corrélation. Plus la hauteur varie vite lorsque l'on se déplace le long de la surface, plus la longueur de corrélation de celle-ci est courte.

4.3.3 Analyse des mesures sur les lustres

Les mesures

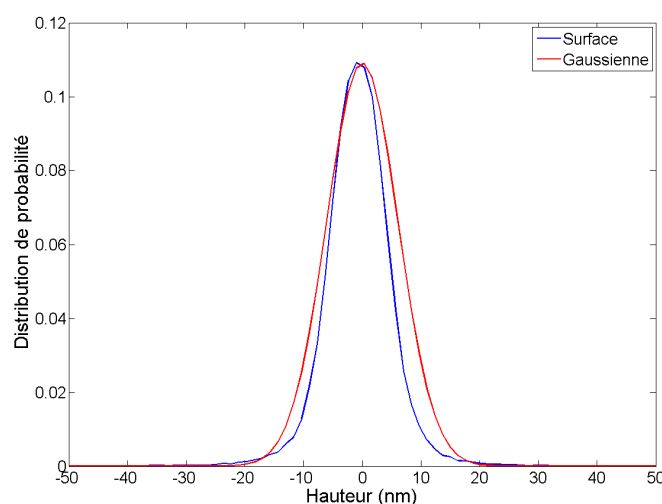


FIG. 4.25 – Distribution de probabilité des hauteurs pour la surfaces de la figure 4.21 et la distribution gaussienne théorique ayant le même écart-type que celui mesuré

La figure 4.25 présente la distribution de hauteur obtenue pour la surface de la figure 4.21. La gaussienne théorique ayant pour écart-type celui mesuré de 6 nm est aussi tracée. Cette comparaison entre la mesure et la gaussienne théorique nous permet de conclure que la rugosité des surfaces des lustres peut être décrite en utilisant des distributions de probabilité gaussiennes.

Les tableaux 4.1 et 4.2 présentent des résultats de mesures de σ et de τ caractéristiques des surfaces des lustres. Dans les différentes mesures, le pas de la mesure varie ainsi que la longueur de trace mesurée.

Lorsqu'on analyse les résultats obtenus pour l'écart-type, on constate que celui-ci ne dépend pas du pas de mesure, les valeurs dans chaque colonne étant similaires.

Pas (nm)	Longueur de mesure (μm)			
	1	10	100	1000
5	6	36	114	—
10	4	32	128	464
20	3	21	127	443
50	3	24	118	453
100	2	26	116	453

TAB. 4.1 – Ecart-type σ mesuré en fonction des différents paramètres (en nm)

Pas (nm)	Longueur de mesure (μm)			
	1	10	100	1000
5	35	1000	10500	—
10	60	900	9500	110000
20	130	860	10000	90000
50	150	1000	11500	100000
100	300	1300	11000	110000

TAB. 4.2 – Longueur de corrélation τ mesurée en fonction des différents paramètres (en nm)

Par contre, σ dépend fortement de la longueur de la mesure. Le tableau 4.1 met clairement en évidence les différentes échelles de rugosité qui existent en fonction de la longueur de la trace mesurée. En effet, la rugosité est une quantité fractale et un écart-type ne peut être interprété qu'en fonction de la longueur de la trace mesurée.

Les figures 4.20 et 4.21 avait déjà permis d'illustrer cet aspect de la rugosité des surfaces. En fonction de la longueur de mesure, on caractérise donc différentes échelles de rugosité.

La longueur de corrélation dépend nettement aussi de la longueur de mesure pour les mêmes raisons que σ . Par contre, elle semble aussi dépendre du pas de la mesure lorsque la longueur de mesure est petite. En fait, le tableau illustre bien ce qu'avance Ogilvy à savoir que pour que la mesure de la longueur de corrélation soit valable, le pas de la mesure doit être inférieur au dixième de la longueur de corrélation [1]. Pour les longueurs de corrélation obtenues pour une mesure d'une longueur de 1 μm , ce n'est pas le cas. Ceci explique ainsi la variation observée.

Conclusions

La valeur de l'écart-type varie en fonction de la longueur de la trace mesurée. Quelle valeur faut-il alors choisir ? Dans notre cas, il faut se rapporter à l'échelle caractéristique de la tache de lumière sur l'échantillon. Celle-ci a un diamètre que quelques millimètres. La valeur de l'écart-type que nous allons prendre pour la rugosité à cette échelle est donc de quelques centaines de nanomètres. σ et λ sont donc du même ordre de grandeur et la surface est considérée très rugueuse.

A cette échelle, la valeur de la longueur de corrélation est toujours relativement élevée. Dans ce cas, $\sigma/\tau \ll 1$. On peut donc considérer qu'il n'y a pas de réflexions multiples par la surface. Cela permet de valider l'hypothèse qui fait de la diffusion par la surface rugueuse la source des effets d'interférence en dehors de la direction spéculaire.

Les constatations qui viennent d'être faites vont être utiles pour développer le nouveau modèle capable de calculer comment la lumière va interagir avec la structure présentée figure 4.18. Le développement et l'utilisation de ce modèle sont les objectifs des deux chapitres suivants.

Bibliographie

- [1] J. A. Ogilvy. *Theory of wave scattering from random rough surfaces*. Institute of physics publishing, Bristol and Philadelphia, 1991.

Chapitre 5

Un modèle complet

*Soit vous rendez votre modèle plus complexe et plus fidèle à la réalité,
soit vous le rendez plus simple et plus facile à manipuler.
Seul un scientifique naïf peut penser que le modèle parfait
est celui qui représente parfaitement la réalité.*

JAMES GLEICK

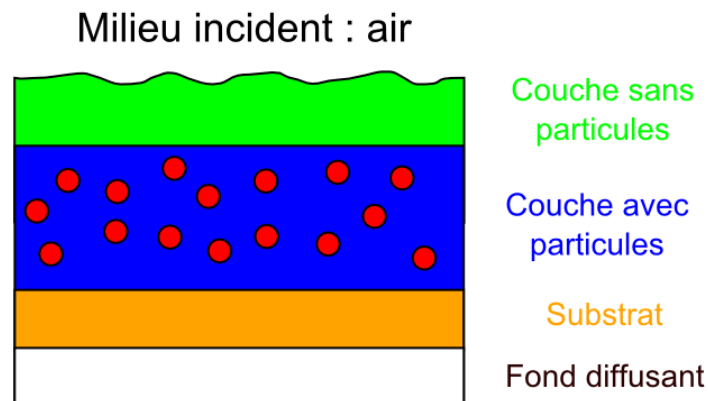


FIG. 5.1 – Modèle de structure simulant celle des lustres

Dans ce chapitre, nous allons développer les calculs qui permettent d'obtenir les spectres de réflexion de la lumière par la structure présentée par la figure 5.1. Comme il l'a été développé dans le chapitre précédent, ces spectres résultent de la somme de deux composantes : une composante cohérente ou interférentielle et une composante incohérente ou diffuse.

La principale difficulté du modèle est le calcul de la composante cohérente impliquant de prendre en compte la diffusion par la surface rugueuse et les effets d'interférence qui en découlent. Ceci sera l'objet de la première section de ce chapitre.

5.1 La composante cohérente

Dans un premier temps, un modèle très simple va être présenté pour atteindre le même but. Les limites de ce modèle permettront de mettre en évidence l'intérêt du modèle complet développé ensuite.

5.1.1 Un modèle simple

La structure

L'idée phare du modèle simple est d'utiliser le modèle développé dans le chapitre 3. La surface de l'échantillon, rugueuse, est décrite comme un ensemble de facettes planes représentées en une dimension sur la figure 5.2(a). Cependant, au lieu de considérer que la rugosité s'applique seulement à la couche supérieure, le modèle simple se construit en supposant que chaque facette de la surface rugueuse recouvre la même structure multicouche (figure 5.2(b)). La structure est donc orientée en fonction de l'orientation de la surface.

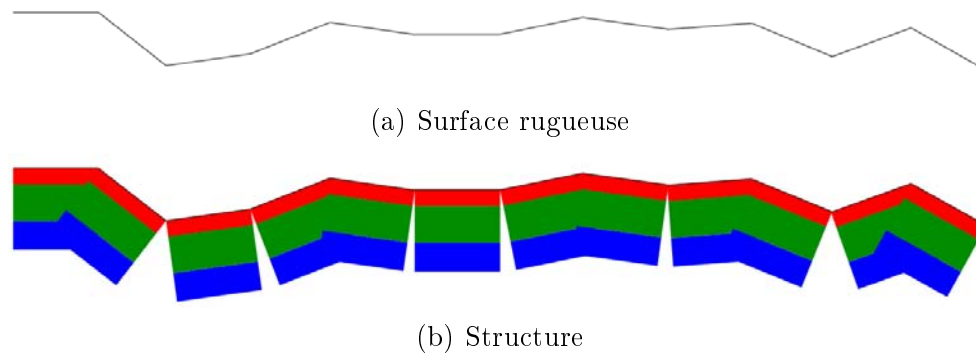


FIG. 5.2 – Structure utilisée pour le modèle simple

Calcul des spectres de réflexion

La lumière est réfléchiée dans la direction spéculaire locale de chaque facette. Pour calculer le spectre de réflexion dans une direction (θ_r, ϕ_r) sachant que la direction incidente de la lumière est (θ_i, ϕ_i) , il faut tout d'abord se placer dans

le repère local de la facette et déterminer l'angle $\theta_{s_{local}}$ (figure 4.5 et équation 4.1). Puis, il faut calculer le spectre de réflexion $R_l(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$ de la structure multicouche pour un angle égal à l'angle spéculaire local $\theta_{s_{local}}$ en utilisant le modèle développé dans le chapitre 3.

L'intensité de ce spectre est ensuite pondérée par la probabilité que l'orientation de la facette permette la réflexion de la lumière incidente dans la direction (θ_r, ϕ_r) . Pour cela, on utilise la distribution statistique des pentes [1] :

$$p(\alpha, \beta) = \frac{1}{2\pi\sigma^2|C''(0)|} \exp\left(-\frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\sigma^2|C''(0)|}\right) \quad (5.1)$$

où α et β sont les pentes de la facette dans les deux directions définissant le plan de la surface. En utilisant une fonction de corrélation gaussienne (équation 4.8), la formule précédente devient :

$$p(\alpha, \beta) = \frac{\tau^2}{4\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{(\alpha^2 + \beta^2)\tau^2}{4\sigma^2}\right) \quad (5.2)$$

La probabilité que la facette soit orientée dans la direction (θ_r, ϕ_r) est alors :

$$P(\theta_r, \phi_r) = \frac{p(\alpha_r, \beta_r)}{\sum_{\text{Directions } k} p(\alpha_k, \beta_k)} \quad (5.3)$$

et finalement, le spectre de réflexion $R(\theta_r, \phi_r)$ est donné par :

$$R(\theta_r, \phi_r) = R_l(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) P(\theta_r, \phi_r) \quad (5.4)$$

Exemples de spectres simulés

La structure utilisée pour simuler les spectres dans cette partie est décrite par le tableau 5.1. L'angle d'incidence est de 48° . Le rapport $\sigma/\tau = 0.03$.

Couche	Indice matrice	p_{Cu}	e
1	1.5	0	20
2	1.5	0.1	200
3	1.5	0	—

TAB. 5.1 – Structure multicouche utilisée pour les simulations de cette partie

Les spectres simulés sont présentés sur les figures 5.3 et 5.4. Ils ont tous la même allure suite au procédé utilisé pour les calculer. Le décalage des minima lorsque l'angle de réflexion change correspond bien à ce qui est attendu. Par ailleurs,

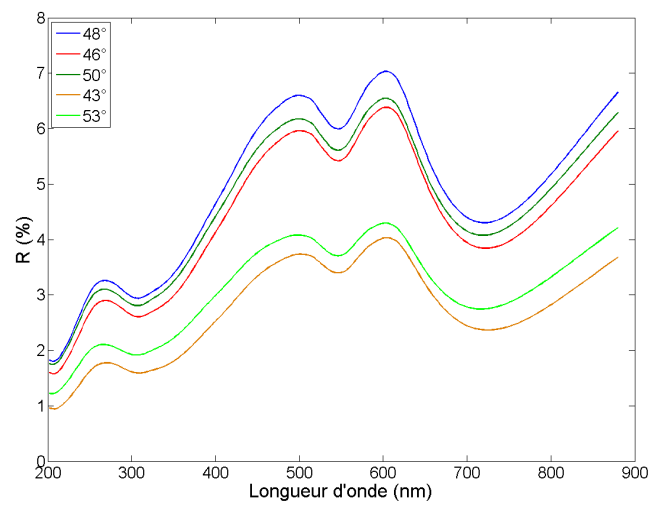


FIG. 5.3 – Spectres de réflexion simulés pour différents angles de réflexion θ_r ($\phi_r = 180^\circ$)

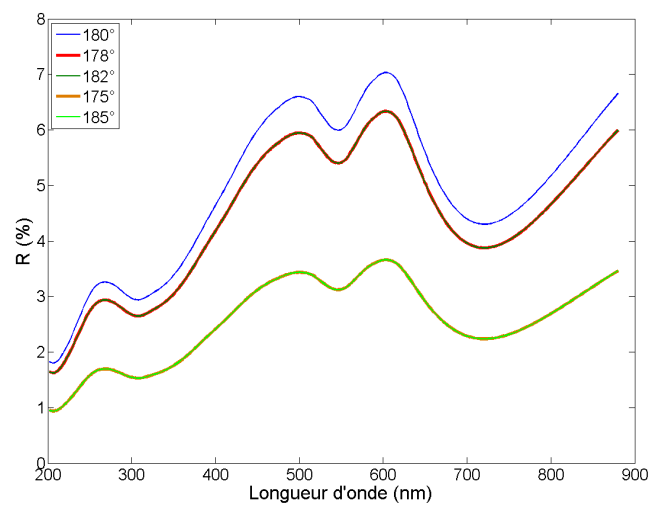


FIG. 5.4 – Spectres de réflexion simulés pour différents angles de réflexion ϕ_r ($\theta_r = 48^\circ$)

l'intensité des spectres vérifie aussi l'observation faite dans la partie 4.1.2 à savoir que celle du spectre obtenu pour un angle θ_r de 50° est supérieure à celle du spectre obtenu pour un angle de 46° . Les spectres obtenus pour des directions azimutales symétriques, $(48^\circ, 178^\circ)$ et $(48^\circ, 182^\circ)$ par exemple, sont bien identiques (figure 5.4).

Conclusion

Les solutions proposées par ce modèle peuvent paraître séduisantes puisque le calcul en est simple, une fois le modèle du chapitre 3 développé, et que les résultats semblent satisfaisants. Cependant, la méthode de calcul présentée n'est qu'artificielle par rapport aux grandeurs qui sont manipulées et à ce qu'elles représentent.

Chaque spectre simulé dans une direction diffuse n'est que l'homothétie d'un spectre simulé pour une réflexion spéculaire sur une structure multicouche ayant des interfaces lisses.

Le modèle pondère les spectres de réflexion, c'est-à-dire l'intensité I_r de la lumière réfléchi. Or, physiquement, ce n'est pas l'intensité qui est la grandeur clé mais bien le champ électrique. Ce sont les champs qui s'ajoutent vectoriellement et ce sont eux qu'il faut calculer pour obtenir les spectres de réflexion.

Cette pondération s'applique ensuite de manière homogène sur tout le spectre. Or l'influence de la rugosité de surface varie en fonction de la longueur d'onde. Les variations spectrales dues à la rugosité n'apparaissent donc pas. En analysant les équations utilisées pour la densité de probabilité (5.1 et 5.2), on se rend compte de plus que seul le rapport σ/τ intervient.

La seule voie pour parvenir à un résultat fiable et correct passe donc par le calcul du champ électrique réfléchi et transmis par une interface rugueuse. Ce calcul doit vérifier que l'énergie incidente est bien conservée lorsqu'elle se trouve distribuée dans tout l'espace. Une fois les champs calculés dans chaque direction, il sera possible de procéder au calcul d'interférence.

5.1.2 La rugosité de surface

Le calculs d'interférence dans des directions diffuses suite à la diffusion de la lumière par une surface rugueuse n'est pas un sujet ayant suscité de nombreuses publications dans la littérature. Pour développer le modèle qui va être détaillé dans cette section, je me suis inspiré du travail réalisé par Hirayama [2]. Travaillant dans la simulation d'images, celui-ci propose un modèle pour calculer les effets d'interférence dans les directions diffuses pour une structure multicouche déposée sur une surface rugueuse. Dans son cas, c'est donc l'interface avec le substrat qui est rugueuse, les interfaces entre les couches déposées sur cette surface étant considérées planes.

Pour faire le calcul d'interférence, Hirayama utilise le modèle de récurrence présenté dans la partie 3.2.2 [3]. La quantité nécessaire pour mener à bien ce calcul est le coefficient de réflexion bidirectionnelle en amplitude de la surface rugueuse $\gamma(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$.

Ce cas est donc plus simple que celui qui nous occupe. Dans la structure décrite par la figure 5.1, la surface rugueuse est située au-dessus de la structure multicouche. Dans cette situation, il faut donc calculer le coefficient de réflexion $\gamma(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$ mais aussi le coefficient de transmission bidirectionnelle en amplitude $\tau(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t)$.

Pour réaliser les calculs d'interférence, il nous faut par ailleurs obtenir ces différents coefficients dans chacune des polarisations. Une fois les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude calculés, il restera à vérifier que l'énergie est bien conservée à l'interface rugueuse.

La première étape dans la construction du modèle passe donc par le calcul des champs réfléchis et transmis par une surface rugueuse. L'étude des surfaces rugueuses est largement développée depuis quelques décennies [4] pour son utilisation dans des domaines variés : rendu réaliste en synthèse d'images, éclairage, télédétection et téléobservation, imagerie biomédicale... Dans une grande partie des cas, l'intensité est la grandeur clé. Les calculs se bornent alors à ceux des flux avec diverses méthodes. Dans notre cas, puisque nous essayons de modéliser des phénomènes d'interférence, nous ne pouvons nous affranchir de la phase et nous devons calculer directement le champ électrique.

De nombreux modèles, dont Ogilvy présente une synthèse [5], existent afin de réaliser le calcul des champs réfléchis par une surface rugueuse. Pour effectuer ses calculs, Hirayama s'inspire d'un article de Torrance [6] où le calcul des champs reprend les équations développées par Kong [1].

Le but de ce modèle étant le calcul de phénomènes interférentiels, seul un modèle permettant un calcul vectoriel en polarisation peut être envisagé. Le fait que les surfaces soient très rugueuses implique que l'on ne peut pas utiliser les méthodes de perturbation.

Le choix de la méthode s'est donc porté sur l'utilisation de la théorie de Kirchhoff, déjà utilisée par Torrance en s'appuyant sur les calculs développés par Kong.

Pour dériver les coefficients $\gamma(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$, nous allons partir de l'expression du coefficient de réflexion bidirectionnelle en énergie [1] :

$$R(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \frac{r^2 \Lambda_r \Omega_r}{\Lambda_i S_1 \cos \theta_i} \quad (5.5)$$

où r est la distance entre le point d'observation et la surface, S_1 est l'aire de

la surface éclairée, Ω_r est l'angle solide dans la direction (θ_r, ϕ_r) et Λ désigne le module du vecteur de Poynting de telle sorte que :

$$\Lambda = |\mathbf{E} \times \mathbf{H}| \quad (5.6)$$

$$\Lambda_i = \frac{|E_0|^2}{\eta_r} \quad \text{et} \quad \Lambda_r = \frac{\langle |\mathbf{E}_{sca}^r(\mathbf{r})|^2 \rangle}{\eta_r} \quad (5.7)$$

C'est sur le terme $\langle |\mathbf{E}_{sca}^r(\mathbf{r})|^2 \rangle$, calculé à l'aide de la théorie de Kirchhoff, que nous allons à présent concentrer toute notre attention.

- Le parti pris dans cette section est de présenter les calculs in extenso. Cependant, pour faciliter et accélérer la lecture, les équations principales sont encadrées et des repères comme celui présent à gauche de ce paragraphe indiquent les points importants.

La théorie de Kirchhoff

- La théorie de Kirchhoff est basée sur une équation, qui porte différents noms en fonction des auteurs (intégrale de Kirchhoff [7], d'Helmholtz [5] ou de Huygens [1]), développée dans le cadre de l'étude de la diffraction et adaptée à l'étude des surfaces rugueuses. Cette équation exprime le champ électrique $\mathbf{E}_{sca}(\mathbf{r})$ en un point $M(\mathbf{r})$ situé dans un volume V en fonction de l'intégrale du champ électrique et de sa dérivée sur la surface S' fermée délimitant le volume V . Mathématiquement, elle s'écrit :

$$\mathbf{E}_{sca}^r(\mathbf{r}) = \int \int_{S'} \left\{ i\omega\mu_0 \bar{\bar{G}}_r(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot [\hat{n} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}')] + \nabla \times \bar{\bar{G}}_r(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot [\hat{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}')] \right\} dS' \quad (5.8)$$

où \mathbf{r}' est le vecteur position d'un point M' sur la surface S' , et \hat{n} la normale à la surface au point M' .

La fonction de Green $\bar{\bar{G}}_r(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est donnée par :

$$\bar{\bar{G}}_r(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[\bar{\bar{I}} + \frac{1}{k_r^2} \nabla \nabla \right] \frac{e^{ik_r |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.9)$$

Lorsque l'on se place en champ lointain, pour $r \gg \lambda$, la fonction de Green peut s'approximer par :

$$\bar{\bar{G}}_r(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \simeq \left(\bar{\bar{I}} - \hat{k}_r \hat{k}_r \right) \frac{e^{i k_r r}}{4 \pi r} e^{-i \mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r}'} \quad (5.10)$$

et alors lorsque l'on applique le rotationnel de cette fonction sur un vecteur \mathbf{R} :

$$\nabla \times \bar{\bar{G}}_r(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{R} = \mathbf{k}_r \times \mathbf{R} \quad (5.11)$$

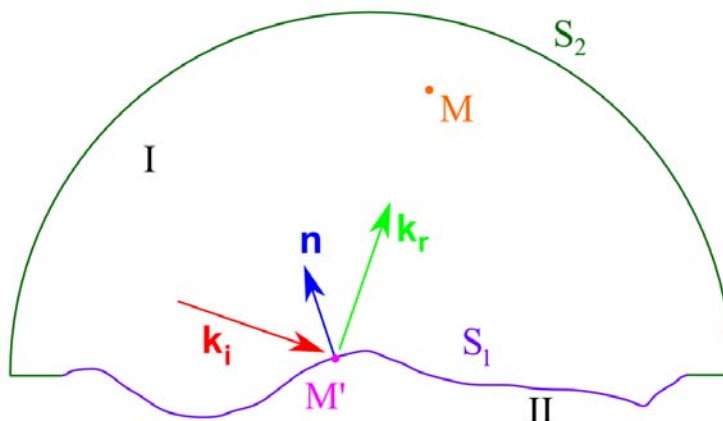


FIG. 5.5 – Surface utilisée pour l'intégrale de l'équation 5.8

La figure 5.5 illustre le découpage de l'espace. La surface S' se décompose en deux surfaces :

- S_1 qui est la portion de surface rugueuse éclairée ;
- S_2 qui est une surface théorique qui permet de créer une surface fermée et de définir le volume V (zone I).

L'utilisation de l'équation 5.8 pour calculer le champ réfléchi par une surface rugueuse implique que le choix de la surface S_2 se fait de telle sorte que le champ électrique en tout point de cette surface S_2 soit nul. La surface S_2 est alors rejetée à l'infini.

En utilisant les équations 5.10 et 5.11 et les remarques précédentes, l'équation 5.8 s'écrit :

$$\mathbf{E}_{sca}^r(\mathbf{r}) = \frac{i k_r e^{i k_r r}}{4 \pi r} \left(\bar{\bar{I}} - \hat{k}_r \hat{k}_r \right) \cdot \int \int_{S_1} \left\{ \eta_r [\hat{n} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}')] + \hat{k}_r \times [\hat{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}')] \right\} e^{-i \mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r}'} dS_1 \quad (5.12)$$

où η_r est l'impédance du milieu donnée par l'équation 3.6.

L'équation 5.12 constitue ce que Jackson appelle *la relation intégrale vectorielle de Kirchhoff* [7]. Afin de résoudre cette équation, il nous faut calculer les champs sur la surface rugueuse.

L'approximation de Kirchhoff

- L'approximation de Kirchhoff consiste à prendre comme valeur du champ à la surface, le champ réfléchi par la surface dans l'approximation du plan tangent. Chaque portion infinitésimale composant la surface rugueuse est alors approximée par une surface plane infinie. Cette approximation se prolonge en utilisant le cadre de l'optique géométrique. Il faut alors se placer dans le repère local de la facette, comme déjà introduit précédemment (partie 4.1.1), en tenant compte cette fois ci des différentes polarisations.

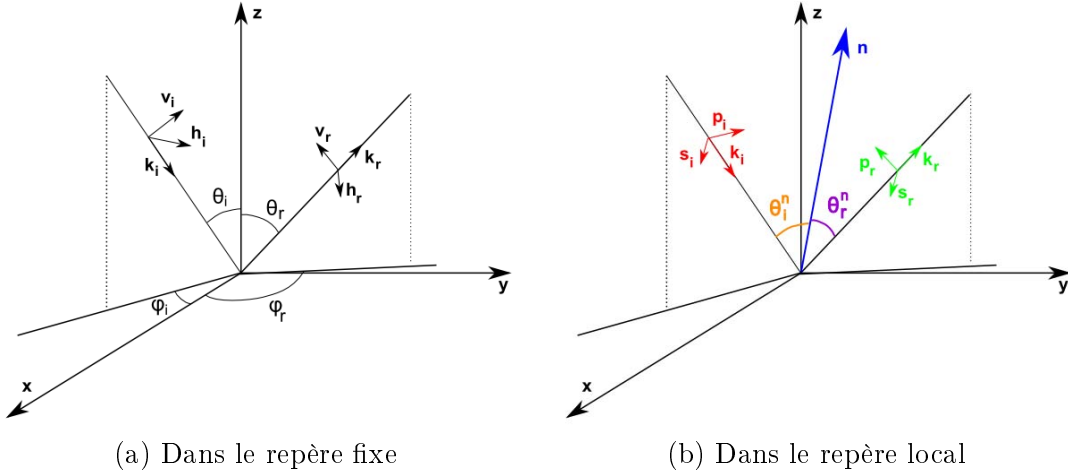


FIG. 5.6 – Notations utilisées

Dans le repère fixe :

$$\hat{h}_i = \frac{\hat{k}_i \times \hat{z}}{|\hat{k}_i \times \hat{z}|} \quad \text{et} \quad \hat{v}_i = \hat{h}_i \times \hat{k}_i \quad (5.13)$$

$$\hat{h}_r = \frac{\hat{k}_r \times \hat{z}}{|\hat{k}_r \times \hat{z}|} \quad \text{et} \quad \hat{v}_r = \hat{h}_r \times \hat{k}_r \quad (5.14)$$

Pour obtenir la direction \hat{n} , on utilise :

$$\hat{n} = \frac{\mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i}{|\mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i|} = \frac{-\mathbf{k}_d}{|\mathbf{k}_d|} \quad (5.15)$$

avec :

$$\mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r = \mathbf{k}_{d\perp} + k_{dz} \hat{z} \quad (5.16)$$

On remarque que dans le repère local (figure 5.6(b)), $\theta_i^n = \theta_r^n = \theta_{i_{local}}$. La valeur de $\theta_{i_{local}}$ est obtenue par :

$$\theta_{i_{local}} = \arccos(\hat{k}_r \cdot \hat{n}) \quad (5.17)$$

et l'angle $\theta_{t_{local}}$ se calcule à partir de l'équation 2.2 en prenant $\theta_i = \theta_{i_{local}}$.

Les vecteurs de base sont définis, pour le repère local, par :

$$\hat{s}_i = \frac{\hat{k}_i \times \hat{n}}{|\hat{k}_i \times \hat{n}|} \quad \text{et} \quad \hat{p}_i = \hat{s}_i \times \hat{k}_i \quad (5.18)$$

$$\hat{s}_r = \frac{\hat{k}_r \times \hat{n}}{|\hat{k}_r \times \hat{n}|} \quad \text{et} \quad \hat{p}_r = \hat{s}_r \times \hat{k}_r \quad (5.19)$$

Les relations suivantes sont vérifiées :

$$\hat{s}_i = \hat{s}_r \quad \hat{n} \cdot \hat{s}_i = \hat{n} \cdot \hat{s}_r = 0 \quad \hat{n} \cdot \hat{k}_r = -\hat{n} \cdot \hat{k}_i \quad (5.20)$$

Le champ incident est donné par :

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}') = E_0 \hat{e}_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (5.21)$$

où \hat{e}_i est la direction de polarisation du champ incident. Le champ va être décomposé dans les deux directions de polarisation dans le repère local :

$$\mathbf{E}_i^s(\mathbf{r}') = E_0 (\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \hat{s}_i \quad \mathbf{E}_i^p(\mathbf{r}') = E_0 (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \hat{p}_i \quad (5.22)$$

Les champs réfléchis par la surface pour chaque polarisation sont :

$$\mathbf{E}_r^s(\mathbf{r}') = r_s E_0 (\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \hat{s}_r \quad \mathbf{E}_r^p(\mathbf{r}') = r_p E_0 (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \hat{p}_r \quad (5.23)$$

où les coefficients r_s et r_p sont calculés en utilisant les équations 3.18 et 3.19 pour lesquelles $\theta_i = \theta_{i_{local}}$ et $\theta_t = \theta_{t_{local}}$.

Les ondes électromagnétiques étant considérées comme planes, les champs magnétiques \mathbf{H} associés aux champs électriques précédents sont obtenus à l'aide de l'équation 3.5 :

$$\mathbf{H}_i^s(\mathbf{r}') = E_0 \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i)}{\eta_r} (\hat{k}_i \times \hat{s}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad \mathbf{H}_i^p(\mathbf{r}') = E_0 \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i)}{\eta_r} (\hat{k}_i \times \hat{p}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (5.24)$$

$$\mathbf{H}_r^s(\mathbf{r}') = r_s E_0 \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i)}{\eta_r} (\hat{k}_r \times \hat{s}_r) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad \mathbf{H}_r^p(\mathbf{r}') = r_p E_0 \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i)}{\eta_r} (\hat{k}_r \times \hat{p}_r) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (5.25)$$

Il nous faut maintenant calculer $\hat{n} \times \mathbf{E}^s(\mathbf{r}')$ et $\hat{n} \times \mathbf{H}^s(\mathbf{r}')$:

$$\begin{aligned} \hat{n} \times \mathbf{E}^s(\mathbf{r}') &= \hat{n} \times (\mathbf{E}_i^s(\mathbf{r}') + \mathbf{E}_r^s(\mathbf{r}')) \\ &= E_0 (\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \times \hat{s}_i) (1 + r_s) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \end{aligned} \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned} \hat{n} \times \mathbf{H}^s(\mathbf{r}') &= \hat{n} \times (\mathbf{H}_i^s(\mathbf{r}') + \mathbf{H}_r^s(\mathbf{r}')) \\ &= E_0 \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i)}{\eta_r} \left[\hat{n} \times (\hat{k}_i \times \hat{s}_i) + r_s \hat{n} \times (\hat{k}_r \times \hat{s}_r) \right] e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \\ &= -E_0 \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i)}{\eta_r} (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{s}_i (1 - r_s) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \end{aligned} \quad (5.27)$$

Pour cette dernière relation, les équations 5.20 ont été utilisées afin de montrer que :

$$\hat{n} \times (\hat{k}_i \times \hat{s}_i) = -(\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{s}_i \quad \text{et} \quad \hat{n} \times (\hat{k}_r \times \hat{s}_r) = (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{s}_i \quad (5.28)$$

De la même manière, on montre que :

$$\hat{n} \times \mathbf{E}^p(\mathbf{r}') = E_0 (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{s}_i (1 - r_p) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (5.29)$$

$$\hat{n} \times \mathbf{H}^p(\mathbf{r}') = E_0 \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i)}{\eta_r} (\hat{n} \times \hat{s}_i) (1 + r_p) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (5.30)$$

Au final, on obtient :

$$\hat{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}') = E_0 \left[(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \times \hat{s}_i) (1 + r_s) + (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{s}_i (1 - r_p) \right] e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (5.31)$$

$$\hat{n} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}') = \frac{E_0}{\eta_r} \left[-(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{s}_i (1 - r_s) + (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \times \hat{s}_i) (1 + r_p) \right] e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (5.32)$$

Ces deux équations peuvent alors être injectées dans l'équation 5.12 et cette dernière s'écrit alors :

$$\mathbf{E}_{sca}^r(\mathbf{r}) = \frac{i k_r e^{i k_r r}}{4 \pi r} E_0 \left(\bar{\bar{I}} - \hat{k}_r \hat{k}_r \right) \cdot \int \int_{S_1} \mathbf{F}(\hat{n}) e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r) \mathbf{r}'} dr'_{\perp} \quad (5.33)$$

où l'on a utilisé :

$$dS_1 = \frac{dr'_{\perp}}{\hat{n} \cdot \hat{z}} \quad (5.34)$$

et où la valeur de $\mathbf{F}(\hat{n})$ correspond à :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\hat{n}) = & \frac{1}{\hat{n} \cdot \hat{z}} \left[-(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{s}_i (1 - r_s) + (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \times \hat{s}_i) (1 + r_p) \right. \\ & \left. + (\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{k}_r \times (\hat{n} \times \hat{s}_i)) (1 + r_s) + (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) (\hat{k}_r \times \hat{s}_i) (1 - r_p) \right] \end{aligned} \quad (5.35)$$

Comme nous nous sommes placés dans l'approximation de l'optique géométrique dans laquelle chaque facette réfléchiée dans la direction spéculaire locale, le terme $\mathbf{F}(\hat{n})$ n'est pas une fonction explicite de \mathbf{r}' mais de \hat{n} . Dans cette approximation, ce terme peut alors être sorti de l'intégrale et :

$$\mathbf{E}_{sca}^r(\mathbf{r}) = \frac{i k_r e^{i k_r r}}{4 \pi r} E_0 \left(\bar{\bar{I}} - \hat{k}_r \hat{k}_r \right) \cdot \mathbf{F}(\hat{n}) \int \int_{S_1} e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r) \mathbf{r}'} dr'_{\perp} \quad (5.36)$$

L'application de $(\bar{\bar{I}} - \hat{k}_r \hat{k}_r)$ à $\mathbf{F}(\hat{n})$ équivaut à ne prendre de $\mathbf{F}(\hat{n})$ que les contributions orthogonales à \hat{k}_r .

Dans $\mathbf{F}(\hat{n})$, un seul des quatre termes, $(\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \times \hat{s}_i) (1 + r_p)$, présente une direction non-orthogonale à \hat{k}_r . Il faut donc calculer sa composante normale à \hat{k}_r :

$$-\hat{k}_r \times \hat{k}_r \times (\hat{n} \times \hat{s}_i) = (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{p}_r \quad (5.37)$$

et :

$$\begin{aligned} \left(\bar{\bar{I}} - \hat{k}_r \hat{k}_r \right) \cdot \mathbf{F}(\hat{n}) = & \frac{1}{\hat{n} \cdot \hat{z}} \left[-(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{s}_i (1 - r_s) \right. \\ & + (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{p}_r (1 + r_p) \\ & + (\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{s}_i (1 + r_s) \\ & \left. - (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_i) \hat{p}_r (1 - r_p) \right] \end{aligned} \quad (5.38)$$

En arrangeant les termes de cette équation, et en utilisant les relations 5.20, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}'(\hat{n}) &= \left(\bar{I} - \hat{k}_r \hat{k}_r \right) \cdot \mathbf{F}(\hat{n}) \\
 &= \frac{\hat{n} \cdot (\hat{k}_i - \hat{k}_r)}{\hat{n} \cdot \hat{z}} \left[(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) \hat{s}_r r_s + (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) \hat{p}_r r_p \right] \\
 &= \left(\hat{h}_r \cdot \mathbf{F}'(\hat{n}) \right) \hat{h}_r + \left(\hat{v}_r \cdot \mathbf{F}'(\hat{n}) \right) \hat{v}_r
 \end{aligned} \tag{5.39}$$

Il est à présent temps de quitter le repère local pour se placer dans le repère fixe qui est le repère d'observation (figure 5.6(a)). Dans ce repère, la polarisation de la lumière incidente est telle que :

$$\hat{e}_i = c_h \hat{h}_i + c_v \hat{v}_i \tag{5.40}$$

Dans la direction (θ_r, ϕ_r) , pour une polarisation \hat{a}_r :

$$\hat{a}_r \cdot \mathbf{F}'(\hat{n}) = \frac{\hat{n} \cdot (\hat{k}_i - \hat{k}_r)}{(\hat{n} \cdot \hat{z}) \left| \hat{k}_i \times \hat{k}_r \right|^2} \left[c_h M_{ah} + c_v M_{av} \right] \tag{5.41}$$

où :

$$\begin{aligned}
 M_{ah} &= \left[(\hat{h}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{a}_r \cdot \hat{s}_r) r_s + (\hat{h}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{a}_r \cdot \hat{p}_r) r_p \right] \left| \hat{k}_i \times \hat{k}_r \right|^2 \\
 M_{av} &= \left[(\hat{v}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{a}_r \cdot \hat{s}_r) r_s + (\hat{v}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{a}_r \cdot \hat{p}_r) r_p \right] \left| \hat{k}_i \times \hat{k}_r \right|^2
 \end{aligned} \tag{5.42}$$

En fonction de la polarisation — $\hat{a}_r = \hat{h}_r$ ou $\hat{a}_r = \hat{v}_r$ — dans la direction (θ_r, ϕ_r) , ces derniers termes s'expriment :

$$\begin{aligned}
 M_{hh} &= -(\hat{v}_i \cdot \hat{k}_r) (\hat{v}_r \cdot \hat{k}_i) r_s - (\hat{h}_i \cdot \hat{k}_r) (\hat{h}_r \cdot \hat{k}_i) r_p \\
 M_{hv} &= (\hat{h}_i \cdot \hat{k}_r) (\hat{v}_r \cdot \hat{k}_i) r_s - (\hat{v}_i \cdot \hat{k}_r) (\hat{h}_r \cdot \hat{k}_i) r_p \\
 M_{vv} &= -(\hat{h}_i \cdot \hat{k}_r) (\hat{h}_r \cdot \hat{k}_i) r_s - (\hat{v}_i \cdot \hat{k}_r) (\hat{v}_r \cdot \hat{k}_i) r_p \\
 M_{vh} &= (\hat{v}_i \cdot \hat{k}_r) (\hat{h}_r \cdot \hat{k}_i) r_s - (\hat{h}_i \cdot \hat{k}_r) (\hat{v}_r \cdot \hat{k}_i) r_p
 \end{aligned} \tag{5.43}$$

où l'on a fait usage des relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \hat{v}_i \cdot \hat{p}_i &= \hat{h}_i \cdot \hat{s}_i = \frac{\hat{v}_i \cdot \hat{k}_r}{|\hat{k}_i \times \hat{k}_r|} & -\hat{v}_i \cdot \hat{s}_i &= \hat{h}_i \cdot \hat{p}_i = \frac{\hat{h}_i \cdot \hat{k}_r}{|\hat{k}_i \times \hat{k}_r|} \\
 \hat{v}_r \cdot \hat{p}_r &= \hat{h}_r \cdot \hat{s}_r = -\frac{\hat{v}_r \cdot \hat{k}_i}{|\hat{k}_i \times \hat{k}_r|} & \hat{v}_r \cdot \hat{s}_r &= -\hat{h}_r \cdot \hat{p}_r = \frac{\hat{h}_r \cdot \hat{k}_i}{|\hat{k}_i \times \hat{k}_r|}
 \end{aligned} \tag{5.44}$$

En utilisant les derniers développements, l'équation 5.36 s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}_{sca}^r(\mathbf{r}) &= \frac{i k_r e^{i k_r r} E_0}{4 \pi r} \frac{\hat{n} \cdot (\hat{k}_i - \hat{k}_r)}{(\hat{n} \cdot \hat{z}) |\hat{k}_i \times \hat{k}_r|^2} \\
 &\quad \left[[c_h M_{hh} + c_v M_{hv}] \hat{h}_r + [c_h M_{vh} + c_v M_{vv}] \hat{v}_r \right] \int \int_{S_1} e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r) \cdot \mathbf{r}'} dr'_{\perp} \\
 &= \frac{i k_r e^{i k_r r} E_0}{4 \pi r} \frac{\hat{n} \cdot (\hat{k}_i - \hat{k}_r)}{(\hat{n} \cdot \hat{z}) |\hat{k}_i \times \hat{k}_r|^2} \left[W_h \hat{h}_r + W_v \hat{v}_r \right] \int \int_{S_1} e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r) \cdot \mathbf{r}'} dr'_{\perp} \\
 &= \frac{i k_r e^{i k_r r} E_0}{4 \pi r} \frac{-|\mathbf{k}_d|^2}{k_r k_{dz} |\hat{k}_i \times \hat{k}_r|^2} \left[W_h \hat{h}_r + W_v \hat{v}_r \right] \int \int_{S_1} e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r) \cdot \mathbf{r}'} dr'_{\perp}
 \end{aligned} \tag{5.45}$$

Il nous faut exprimer $\langle |\mathbf{E}_{sca}^r(\mathbf{r})|^2 \rangle$ qui est le terme utilisé dans l'équation 5.5 :

$$\langle |\mathbf{E}_{sca}^r(\mathbf{r})|^2 \rangle = \frac{|E_0|^2}{16 \pi^2 r^2} \frac{|\mathbf{k}_d|^4}{k_{dz}^2 |\hat{k}_i \times \hat{k}_r|^4} [W_h W_h^* + W_v W_v^*] \langle II^* \rangle \tag{5.46}$$

où :

$$I = \int \int_{S_1} e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r) \cdot \mathbf{r}'} dr'_{\perp} \tag{5.47}$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r}'_{\perp} + z(r'_{\perp}) \hat{z} = x' \hat{x} + y' \hat{y} + z(x', y') \hat{z} \tag{5.48}$$

Le calcul de $\langle II^* \rangle$

Cette section reprend essentiellement les calculs présentés par Kong [1], en utilisant des notations cohérentes avec celles utilisées jusqu'à présent.

$$\langle II^* \rangle = |\langle I \rangle|^2 + (\langle |I|^2 \rangle - |\langle I \rangle|^2) = |\langle I \rangle|^2 + D_I \quad (5.49)$$

La distribution de hauteurs est considérée gaussienne :

$$p(z(x', y')) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2(x', y')}{2\sigma^2}} \quad (5.50)$$

où σ est l'écart-type de la distribution de hauteurs. La fonction d'autocorrélation C de la surface est aussi considérée gaussienne de telle sorte que :

$$C(\rho) = e^{-\frac{\rho^2}{\tau^2}} \quad (5.51)$$

où τ est la longueur de corrélation et ρ est la distance entre deux points de la surface :

$$\rho = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2} \quad (5.52)$$

$$\begin{aligned} \langle I \rangle &= \left\langle \int \int_{S_1} e^{-i\mathbf{k}_d \cdot (\mathbf{r}'_{\perp} + z(r'_{\perp})\hat{z})} dr'_{\perp} \right\rangle \\ &= \left\langle \int \int_{S_1} e^{-i\mathbf{k}_{d\perp} \cdot \mathbf{r}'_{\perp}} e^{k_{dz}z(r'_{\perp})} dr'_{\perp} \right\rangle \\ &= \int \int_{S_1} e^{-i\mathbf{k}_{d\perp} \cdot \mathbf{r}'_{\perp}} \langle e^{k_{dz}z(r'_{\perp})} \rangle dr'_{\perp} \\ &= e^{-\frac{\sigma^2 k_{dz}^2}{2}} \int \int_{S_1} e^{-i\mathbf{k}_{d\perp} \cdot \mathbf{r}'_{\perp}} dr'_{\perp} \\ &= 4 L_x L_y e^{-\frac{g}{2}} \text{sinc}(k_{dx} L_x) \text{sinc}(k_{dy} L_y) \end{aligned} \quad (5.53)$$

Au final :

$$\begin{aligned} |\langle I \rangle|^2 &= S_1 e^{-g} 4 L_x L_y \text{sinc}^2(k_{dx} L_x) \text{sinc}^2(k_{dy} L_y) \\ &= 4 \pi^2 S_1 e^{-g} \delta(k_{dx}) \delta(k_{dy}) \\ &= \frac{4 \pi^2 S_1 e^{-g} \Delta}{k_r^2 \cos(\theta_r)} \end{aligned} \quad (5.54)$$

où l'on a pris en compte le fait que $L_x, L_y \gg \lambda$ pour utiliser :

$$\lim_{L_x, L_y \rightarrow \infty} L_x L_y \operatorname{sinc}^2(k_{dx} L_x) \operatorname{sinc}^2(k_{dy} L_y) = \pi^2 \delta(k_{dx}) \delta(k_{dy}) \quad (5.55)$$

et :

$$\delta(k_{dx}) \delta(k_{dy}) = \frac{\Delta}{k_r^2 \cos \theta_r} \quad (5.56)$$

$$\Delta = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_r} & \text{dans la direction spéculaire} \\ 0 & \text{dans toutes les autres directions} \end{cases} \quad (5.57)$$

Le calcul du terme D_I demande plus de manipulations mathématiques détaillées dans [1]. Nous nous en tiendrons donc au résultat :

$$D_I = \pi S_1 \tau^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{g^m e^{-g}}{m! m} \exp\left(-\frac{(k_{dx}^2 + k_{dy}^2) \tau^2}{4m}\right) = \pi S_1 \tau^2 Y_I \quad (5.58)$$

En combinant tous les résultats précédents :

$$\langle II^* \rangle = \frac{4 \pi^2 S_1 e^{-g} \Delta}{k_r^2 \cos \theta_r} + \pi S_1 \tau^2 Y_I \quad (5.59)$$

et l'équation 5.46 s'écrit maintenant :

$$\langle |\mathbf{E}_{sca}^r(\mathbf{r})|^2 \rangle = \left[\frac{|E_0|^2 S_1 e^{-g} \Delta}{4 r^2 k_r^2 \cos(\theta_r)} + \frac{|E_0|^2 S_1 \tau^2 Y_I}{16 \pi r^2} \right] \frac{|\mathbf{k}_d|^4}{k_{dz}^2 |\hat{k}_i \times \hat{k}_r|^4} [W_h W_h^* + W_v W_v^*] \quad (5.60)$$

Le calcul des coefficients γ et τ

A partir des développements qui viennent d'être réalisés, il est possible d'exprimer le coefficient $R(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$ comme :

$$R(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \left[\frac{e^{-g} \Delta \Omega_r}{4 k_r^2 \cos \theta_r} + \frac{\tau^2 Y_I \Omega_r}{16 \pi} \right] \frac{|\mathbf{k}_d|^4}{k_{dz}^2 |\hat{k}_i \times \hat{k}_r|^4 \cos \theta_i} [W_h W_h^* + W_v W_v^*]$$

$$\begin{aligned}
 R(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) &= \left[\frac{e^{-g} \Delta \Omega_r}{4 k_r^2 \cos \theta_r} + \frac{\tau^2 Y_I \Omega_r}{16 \pi} \right] \chi [W_h W_h^* + W_v W_v^*] \\
 &= \left[\frac{e^{-g} \Delta \Omega_r \chi}{4 k_r^2 \cos \theta_r} + \frac{\tau^2 Y_I \Omega_r \chi}{16 \pi} \right] [W_h W_h^* + W_v W_v^*] \\
 &= c_h c_h^* \gamma_h(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \gamma_h^*(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \\
 &\quad + c_v c_v^* \gamma_v(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \gamma_v^*(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \quad (5.61)
 \end{aligned}$$

Par identification, on obtient que :

$$c_h c_h^* \gamma_h(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \gamma_h^*(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \left[\frac{e^{-g} \Delta \Omega_r \chi}{4 k_r^2 \cos \theta_r} + \frac{\tau^2 Y_I \Omega_r \chi}{16 \pi} \right] W_h W_h^* \quad (5.62)$$

et puisque le terme entre crochets est réel :

$$\gamma_h(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \frac{1}{c_h} \sqrt{\left[\frac{e^{-g} \Delta \Omega_r \chi}{4 k_r^2 \cos \theta_r} + \frac{\tau^2 Y_I \Omega_r \chi}{16 \pi} \right]} W_h \quad (5.63)$$

et :

$$\gamma_v(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \frac{1}{c_v} \sqrt{\left[\frac{e^{-g} \Delta \Omega_r \chi}{4 k_r^2 \cos \theta_r} + \frac{\tau^2 Y_I \Omega_r \chi}{16 \pi} \right]} W_v \quad (5.64)$$

Une suite de calculs similaires développés dans l'annexe C nous permet d'obtenir les coefficients de transmission bidirectionnelle dans chaque polarisation :

$$\tau_h(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) = \frac{1}{c_h} \sqrt{\left[\frac{4 \pi^2 e^{-g_t} \Delta_t \Omega_t \xi}{k_t^2 \cos \theta_t} + \pi \tau^2 Y_{I_t} \Omega_t \xi \right]} B_h \quad (5.65)$$

et :

$$\tau_v(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) = \frac{1}{c_v} \sqrt{\left[\frac{4 \pi^2 e^{-g_t} \Delta_t \Omega_t \xi}{k_t^2 \cos \theta_t} + \pi \tau^2 Y_{I_t} \Omega_t \xi \right]} B_v \quad (5.66)$$

- Il est important de s'arrêter ici sur la signification de l'équations 5.61 puisqu'elle contient l'hypothèse de base du modèle. Cette équation traduit le fait que l'on considère que l'intensité réfléchiée dans une direction (θ_r, ϕ_r) donnée est due à un

champ $\mathbf{E}(\theta_r, \phi_r)$ qui serait réfléchi dans cette direction de manière cohérente par la surface.

La surface rugueuse est alors modélisée par une surface plane ayant la capacité de réfléchir la lumière de manière cohérente dans toutes les directions et caractérisée par des coefficients de réflexion et de transmission directionnelles en amplitude $\gamma(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$ et $\tau(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t)$, de la même manière qu'une surface plane est caractérisée par ses coefficients de réflexion et de transmission r et t définis par les équations 3.18 et 3.19.

Le calcul des angles solides

Pour réaliser le calcul des coefficients γ et τ , les angles solides dans les directions de réflexion et de transmission sont nécessaires. La valeur de ces angles solides dépend de la manière dont l'espace est discrétisé.

La direction incidente (θ_i, ϕ_i) est fixe. Il faut alors choisir une direction de réflexion (θ_r, ϕ_r) puis déduire de ces deux directions la direction de transmission (θ_t, ϕ_t) qui, en fonction des indices n_i et n_t , va vérifier les lois de Snell dans un repère local. Ainsi, la discrétisation du demi-espace de transmission est conditionnée par la discrétisation du demi-espace de réflexion.

Pour calculer la valeur des angles solides, il faut donc commencer par discrétiser le demi-espace de réflexion. En prenant un pas de 1° pour θ_r et pour ϕ_r , on obtient 32401 directions de réflexion possibles (θ_r variant de 1 à 90° et ϕ_r de 1 à 360° en comptant en plus la direction $(0, 0)$).

Il faut ensuite calculer pour chaque direction (θ_r, ϕ_r) la direction (θ_t, ϕ_t) correspondante en fonction de n_i , n_t et (θ_i, ϕ_i) .

Les figures 5.7 présentent différentes situations en fonction des indices et de la direction incidente.

Comme les directions de transmission dépendent des directions de réflexion, de la direction incidente et des indices, la transformation géométrique appliquée à la coupole de directions de réflexion au travers des lois de Snell produit une coupole de directions transmises centrée autour de la direction de transmission correspondant à la direction de réflexion $(0, 0)$.

En fonction des différents paramètres, la coupole des directions de transmission est plus ou moins symétrique autour de cette direction. Il existe aussi des situations pour lesquelles toutes les directions de réflexion ne donnent pas lieu à une direction de transmission puisque la réflexion est totale dans ces directions (figure 5.7(c)).

Suite à la procédure de discrétisation du demi-espace de réflexion qui a été utilisée, le calcul de l'angle solide pour chacune des directions de réflexion (θ_r, ϕ_r) est relativement simple puisqu'il est directement obtenu par la formule :

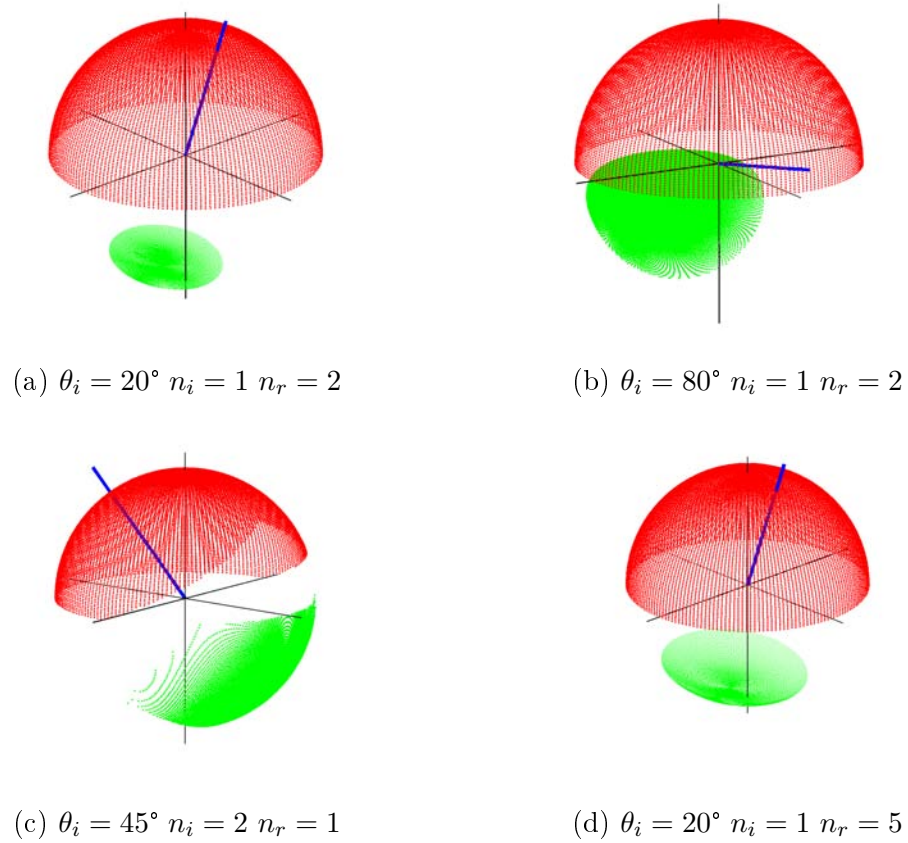


FIG. 5.7 – Directions de réflexion (en rouge) et de transmission (en vert) en fonction de la direction incidente (en bleu) et des indices des milieux

$$\Omega_r(\theta_r, \phi_r) = \delta(\theta_r) \delta(\phi_r) \sin \theta_r \quad (5.67)$$

où $\delta(\theta_r)$ et $\delta(\phi_r)$ sont les pas de discrétisation angulaire.

Le calcul de l'angle solide pour une direction de transmission est un problème autrement plus difficile à résoudre. La coupole des directions de réflexion est centrée autour de la direction de réflexion $(0, 0)$. L'utilisation de la formule 5.67 est possible parce que les angles θ_r et ϕ_r sont définis par rapport à cette direction.

La coupole des directions de transmission est centrée, elle, autour de la direction de transmission correspondant à la direction de réflexion $(0, 0)$. On ne peut donc pas directement appliquer la formule 5.67 pour les directions de transmission.

Pour pouvoir utiliser la formule 5.67 en transmission, il faut opérer un changement de repère afin de définir les angles θ'_t et ϕ'_t des directions de transmission par rapport à la direction de transmission correspondant à la direction de réflexion $(0, 0)$.

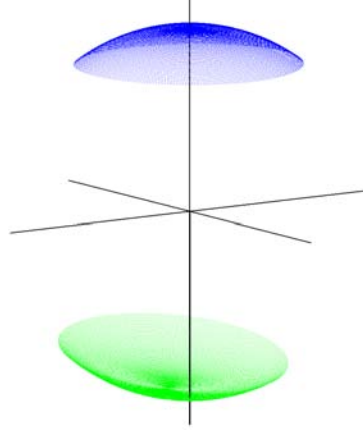


FIG. 5.8 – Changement de repère de la coupole des directions de transmission de la figure 5.7(d)

La figure 5.8 illustre le changement de repère effectué. La coupole bleue constituant le résultat de ce changement de repère est maintenant centrée autour de la direction $(0, 0)$ du repère fixe et les directions de transmission sont repérées par (θ'_t, ϕ'_t) , angles définis par rapport à cette direction.

Il est donc possible maintenant d'obtenir l'angle solide correspondant à chaque direction de transmission en utilisant une formule similaire à la formule 5.67 :

$$\Omega_t(\theta_t, \phi_t) = \delta(\theta'_t) \delta(\phi'_t) \sin \theta'_t \quad (5.68)$$

Les valeurs de $\delta(\theta'_t)$ et $\delta(\phi'_t)$ correspondent à la distance angulaire entre la direction considérée i et ses plus proches voisins :

$$\delta_i(\theta'_t) = \frac{|\theta'_{t_i} - \theta'_{t_{i-1}}| + |\theta'_{t_i} - \theta'_{t_{i+1}}|}{2} \quad (5.69)$$

$$\delta_i(\phi'_t) = \frac{|\phi'_{t_i} - \phi'_{t_{i-1}}| + |\phi'_{t_i} - \phi'_{t_{i+1}}|}{2} \quad (5.70)$$

Comme il l'a déjà été mentionné, la coupole des directions de transmission est plus ou moins symétrique par rapport à la direction autour de laquelle elle est centrée. Les valeurs de Ω_t sont donc des valeurs approchées, en particulier pour les directions situées au bord de la coupole.

Les angles solides calculés, tous les termes des équations 5.63 à 5.66 sont maintenant disponibles et il est possible de vérifier que l'énergie est conservée.

La conservation de l'énergie

L'énergie de l'onde incidente est conservée lorsque cette dernière est réfléchiée et transmise à une interface entre deux milieux. Dans cette partie, nous allons vérifier que les formules obtenues pour les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude conduisent bien à une conservation de l'énergie.

La formule de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\begin{aligned} & \sum_{(\theta_r, \phi_r)} [c_h c_h^* \gamma_h(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \gamma_h^*(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \\ & \quad + c_v c_v^* \gamma_v(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \gamma_v^*(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)] \\ & + \sum_{(\theta_t, \phi_t)} \left[\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} [c_h c_h^* \tau_h(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) \tau_h^*(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) \right. \\ & \quad \left. + c_v c_v^* \tau_v(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) \tau_v^*(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t)] \right] = 1 \quad (5.71) \end{aligned}$$

Dans cette section, nous allons donc étudier le paramètre défini par :

$$\begin{aligned} Q = 1 - & \sum_{(\theta_r, \phi_r)} [c_h c_h^* \gamma_h(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \gamma_h^*(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \\ & \quad + c_v c_v^* \gamma_v(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \gamma_v^*(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)] \\ - & \sum_{(\theta_t, \phi_t)} \left[\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} [c_h c_h^* \tau_h(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) \tau_h^*(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) \right. \\ & \quad \left. + c_v c_v^* \tau_v(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) \tau_v^*(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t)] \right] \quad (5.72) \end{aligned}$$

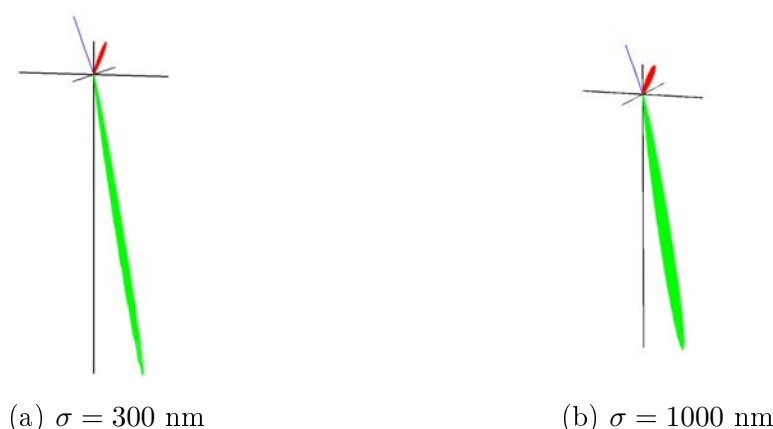


FIG. 5.9 – Lobes de réflexion et de transmission en énergie à une interface rugueuse (σ variant et $\tau = 10000 \text{ nm}$) avec $\theta_i = 20^\circ$, $\lambda = 600 \text{ nm}$, $n_i = 1$ et $n_t = 2$

Pour calculer Q , il faut donc calculer les coefficients γ et τ dans chaque direction. Ce calcul nous permet de représenter la manière avec laquelle la lumière est réfléchiée et transmise par la surface rugueuse. C'est ce qui est présenté par la figure 5.9. La direction incidente est figurée par un trait bleu. On observe que la lumière se distribue dans l'espace sous forme de deux lobes : le premier en réflexion et le second en transmission. Ces lobes s'orientent autour des directions spéculaires de réflexion et de transmission. La lumière se concentre donc autour des directions spéculaires.

L'allure des lobes va dépendre des paramètres σ et τ . Les deux exemples présentés figure 5.9 montrent que quand σ augmente, les lobes s'élargissent, conséquence d'une diffusion plus importante par la surface.

$\sigma \text{ (nm)}$	$\tau \text{ (nm)}$			
	10000	20000	30000	50000
300	$6.9 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$-2.9 \cdot 10^{-6}$	$-2.4 \cdot 10^{-4}$
500	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$-1.3 \cdot 10^{-5}$	$-7.4 \cdot 10^{-6}$	$-4.5 \cdot 10^{-6}$
1000	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$-2.5 \cdot 10^{-5}$	$-1.3 \cdot 10^{-5}$
1500	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$-3.9 \cdot 10^{-6}$

TAB. 5.2 – Valeur du paramètre Q pour différents couples de valeurs de σ et de τ pour $\lambda = 600 \text{ nm}$, $\theta_i = 20^\circ$, $n_i = 1$ et $n_t = 2$

La valeur du facteur Q pour ces deux premiers exemples figure dans le tableau 5.2 qui analyse l'évolution de ce facteur pour différents couples de valeur de σ et τ . Dans tous les exemples présentés, le facteur Q est inférieur à 10^{-3} sauf pour

les cas où σ/τ atteint ou dépasse la valeur de 10^{-2} . Ainsi, l'énergie se conserve de manière très acceptable dans les situations qui nous intéressent ici pour lesquelles $\sigma/\tau \ll 1$.

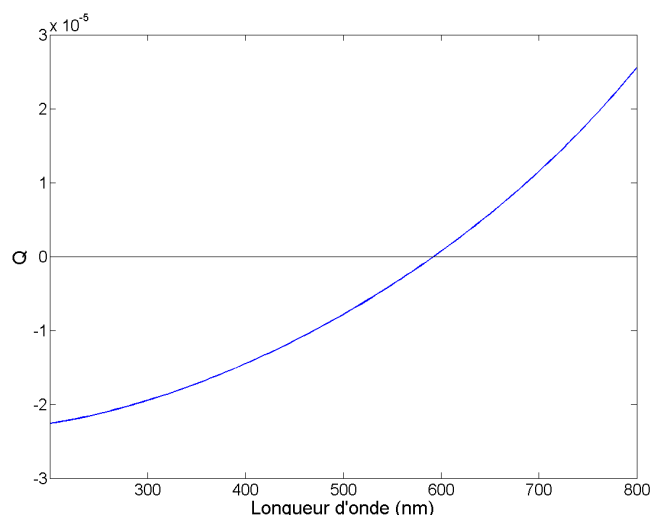


FIG. 5.10 – Variation du facteur Q en fonction de la longueur d'onde ($\sigma = 300$ nm, $\tau = 10000$ nm, $\theta_i = 20^\circ$, $n_i = 1$ et $n_t = 2$)

Parmi les paramètres qui peuvent varier, on retrouve la longueur d'onde. La figure 5.10 illustre le fait que Q ne varie pas sensiblement avec la longueur d'onde.

Les autres paramètres qui peuvent varier sont l'état de polarisation de la lumière incidente et surtout l'angle d'incidence de la lumière sur la surface. La figure 5.11 présente la variation du paramètre Q lorsque l'angle θ_i varie pour une onde incidente présentant différents états de polarisation.

En étudiant cette figure, on constate que l'énergie est très bien conservée pour des angles d'incidence inférieurs à 80° , le facteur Q étant même inférieur à 10^{-4} jusqu'à 60° .

Entre 1° et 10° , la prise en compte de la rétrodiffusion et de la direction (0,0) — directions pour lesquelles le calcul n'est pas théoriquement possible — donnent lieu à des approximations conduisant à une moins bonne conservation de l'énergie. Cependant, malgré ces approximations, la valeur de Q dans cette zone reste tout à fait acceptable.

Les résultats de conservation de l'énergie peuvent être comparés à ceux obtenus par Tsang et Kong dans [8]. Dans son calcul, Kong utilise la distribution statistique des pentes (équation 5.1) là où le modèle présenté ici utilise le développement du terme $\langle II^* \rangle$. Les facteurs Q de chacun des modèles sont présentés par la figure 5.12.

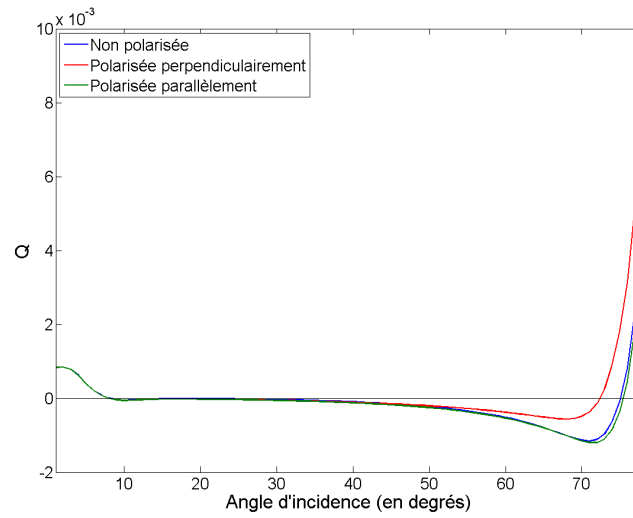
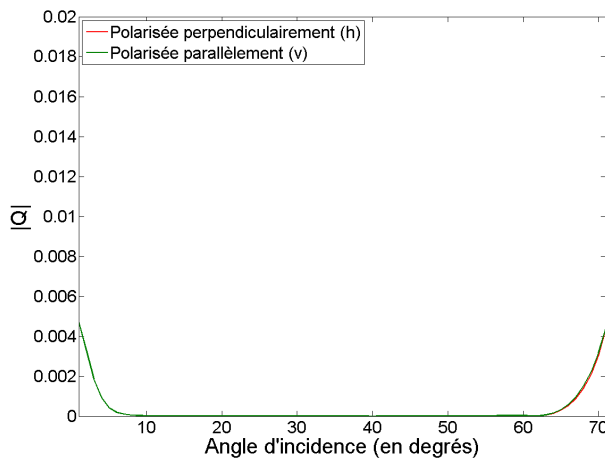
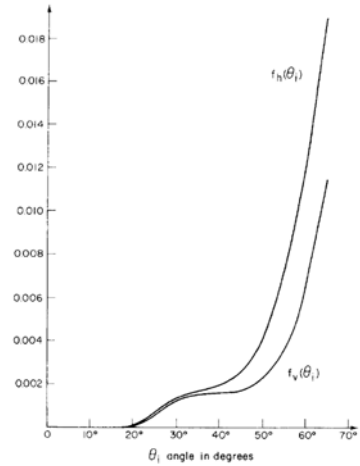


FIG. 5.11 – Variation du facteur Q en fonction de l'angle d'incidence θ_i ($\sigma = 300$ nm, $\tau = 10000$ nm, $\lambda = 500$ nm, $n_i = 1$ et $n_t = 2$)



(a) Notre modèle



(b) Modèle de Tsang et Kong [8]

FIG. 5.12 – Variation du facteur Q pour deux modèles utilisés avec les mêmes paramètres ($\sigma = 300$ nm, $\tau = 20000$ nm, $\lambda = 500$ nm, $n_i = 1$ et $n_t = \sqrt{1.8}$)

Bien que le modèle présenté par Tsang et Kong présente une meilleure conservation de l'énergie que celui présenté ici pour des angles inférieurs à 10° à cause des limitations déjà évoquées, ce dernier assure une très bonne conservation de l'énergie pour des angles allant jusqu'à 60° .

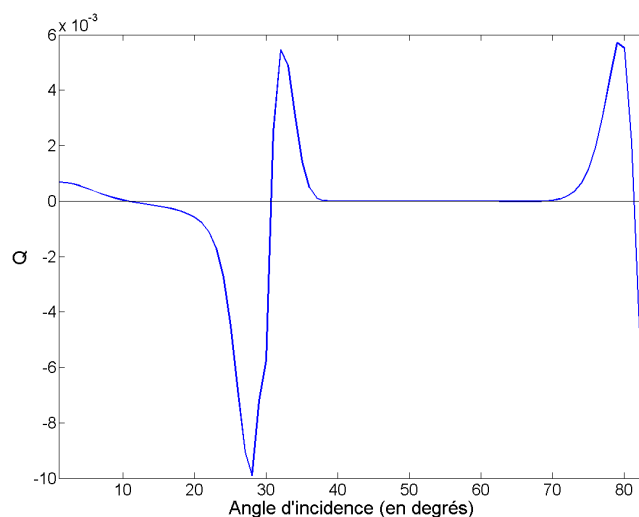


FIG. 5.13 – Variation du facteur Q en fonction de l'angle d'incidence θ_i ($\sigma = 300$ nm, $\tau = 10000$ nm, $\lambda = 500$ nm, $n_i = 2$ et $n_t = 1$)

Enfin, la figure 5.14 illustre le fait que l'énergie est conservée de manière satisfaisante même lorsque n_i est supérieur à n_t . L'évolution autour de 30° vient du fait que la coupole des directions de transmission est assez déformée (figure 5.14). Les angles solides calculés pour les directions de transmissions sont alors ou surestimés, ou sous-estimés entraînant les variations observées.

Malgré ces variations, le facteur Q ne dépasse pas la valeur de 10^{-2} , une limite relativement acceptable.

La bonne conservation de l'énergie valide le modèle développé dans cette partie. Il est à présent possible de mettre en équation les effets interférentiels afin de dériver la partie cohérente du spectre de réflexion.

5.1.3 Les effets d'interférence

Pour réaliser le calcul des spectres de réflexion, nous allons utiliser le modèle de récurrence présenté dans la section 3.2.2. Cependant, dans le cas qui nous occupe à présent, la lumière est réfléchie et transmise dans toutes les directions par

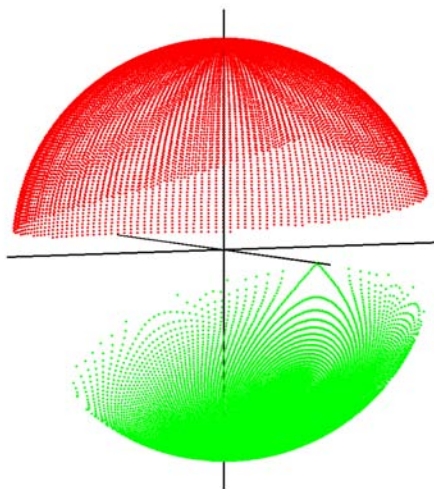


FIG. 5.14 – Directions de réflexion et de transmission pour le cas présenté à la figure 5.13

l'interface supérieure rugueuse de la structure multicouche et non plus seulement dans la direction spéculaire. Il faut prendre en compte toutes ces directions pour effectuer le calcul d'interférence.

Des rayons à l'infini

Pour appuyer notre réflexion, nous allons utiliser le concept de rayon. Le rayon incident arrive sur la surface avec une direction unique (θ_i, ϕ_i) . Après interaction avec la surface rugueuse, on obtient un nombre $2D$ plus ou moins grand de rayons réfléchis et transmis en fonction de la discrétisation. L'ensemble des rayons transmis se propagent dans la structure multicouche comprenant N couches en étant réfléchis dans la direction spéculaire puisque les autres interfaces du multicouche sont planes. Chacun des D rayons transmis est réfléchi par chaque interface entre deux couches conduisant à $N \cdot D$ rayons qui se propagent vers la surface rugueuse. En interagissant avec la surface rugueuse, chacun donne naissance à D rayons transmis et D rayons réfléchis. Il y a donc $N \cdot D^2$ rayons réfléchis et autant de transmis. Le processus se répète ainsi et conduit à un nombre de rayons réfléchis égal à $\sum_{j=0}^{\infty} N^j D^{j+1}$.

Ce raisonnement montre qu'il ne va pas être possible de prendre en compte tous les rayons réfléchis et transmis par la surface rugueuse à chaque fois qu'un rayon traverse cette surface puisque cela conduit à une infinité de rayons. Il faut donc trouver des moyens de simplifier le problème.

Comme la figure 5.9 le montre, l'énergie réfléchie et transmise par la surface se concentre, compte tenu des rugosités auxquelles nous avons affaire, autour des directions de réflexion et de transmission spéculaires. Il n'est pas alors utile de prendre en compte toutes les directions de réflexion puisque pour une majorité d'entre-elles, les coefficients γ et τ sont quasi nuls. Seuls les champs réfléchis dans des directions comprises dans un cône ayant une ouverture de quelques dizaines de degrés autour de la direction de réflexion spéculaire vont contribuer au spectre final. Comme les directions de transmission sont liées aux directions de réflexion, cela implique de limiter aussi le nombre de rayons transmis pris en compte. La figure 5.15 illustre cette limitation.

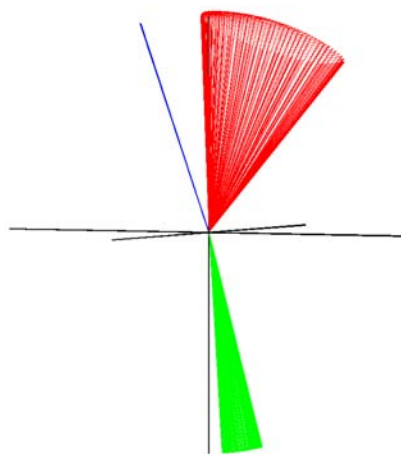


FIG. 5.15 – Cônes symbolisant les directions qui vont être prises en compte dans le calcul d'interférence. Le cône en réflexion a une ouverture angulaire de 20° autour de la direction de réflexion spéculaire pour les mêmes paramètres que ceux de la figure 5.9

Le deuxième point qui permet de simplifier le problème est lié au fait que l'intensité d'une onde ayant subi plusieurs transmissions et réflexions devient très faible par rapport à celle des ondes réfléchies et transmises lors de la première interaction avec la surface. Toutes les directions incluses dans les cônes illustrés par la figure 5.15 vont être prises en compte lors de la première interaction avec la surface. Dès la deuxième interaction des rayons avec la surface rugueuse, seule la réflexion spéculaire est prise en compte.

Au final, la figure 5.16 résume les choix qui viennent d'être mentionnés. Le calcul conduit pour une direction de réflexion prend en compte un certain nombre de directions de transmission contenues dans un cône autour de la direction de trans-

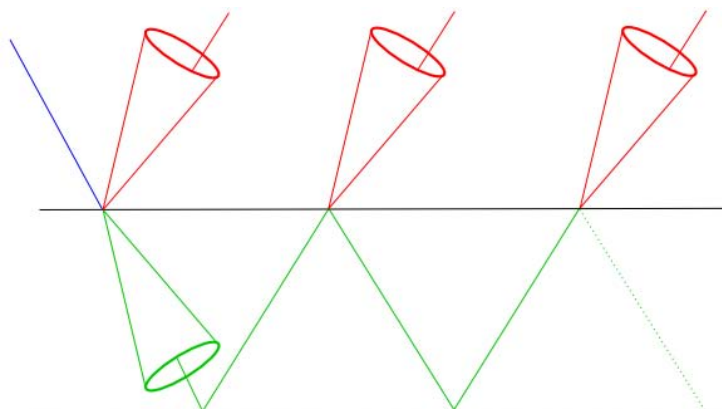
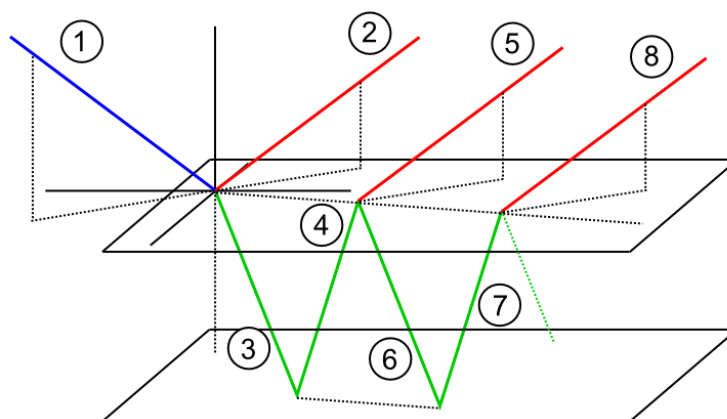


FIG. 5.16 – Schématisation des rayons pris en compte pour le calcul d'interférence

mission spéculaire lors de la première interaction avec la surface rugueuse. Puis pour chacune de ces directions, seule la contribution liée à la réflexion spéculaire dans la structure multicouche est prise en compte. Le calcul du spectre de réflexion peut par contre s'effectuer dans toutes les directions réfléchies appartenant au cône de réflexion. Il s'agit à présent de mettre cela en équation.

Le calcul du spectre de réflexion

FIG. 5.17 – Schématisation des rayons pris en compte pour le calcul du coefficient de réflexion en amplitude $\Gamma_N(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$

La figure 5.17 illustre le raisonnement qui nous permet de calculer la contribution liée à une direction de transmission. Pour alléger les calculs, nous allons

ici directement utiliser les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude même si, encore une fois, ce sont les champs électriques qui s'ajoutent dans une direction donnée, comme cela a été fait dans la partie 3.2.2.

La lumière incidente, symbolisée par le rayon 1 en bleu, arrive sur la surface selon une direction (θ_i, ϕ_i) . Nous désirons calculer le spectre de réflexion en amplitude $\Gamma(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$ dans une direction (θ_r, ϕ_r) en rouge sur la figure. La première contribution à ce spectre est symbolisée par le rayon 2 et :

$$\Gamma_N(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \gamma(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) + \dots \quad (5.73)$$

Les autres contributions viennent de la propagation dans la structure multicouche de la lumière dans la direction $k : (\theta_t^k, \phi_t^k)$, en vert. Pour la deuxième contribution, il faut suivre le chemin (3 - 4 - 5).

Le rayon 3 est issu de la transmission par la surface de la lumière incidente dans la direction (θ_t^k, ϕ_t^k) quantifiée par le coefficient $\tau^k(\theta_i, \phi_i, \theta_t^k, \phi_t^k)$.

Le rayon est ensuite réfléchi par la structure composée des $N - 1$ autres couches séparées par des interfaces planes. Le coefficient de réflexion de la structure multicouche est alors obtenu par récurrence sur les $N - 1$ couches pour une direction incidente (θ_t^k, ϕ_t^k) selon l'équation 3.39. Ce coefficient se note $\Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k)$.

Le rayon 4 issu de cette réflexion est alors transmis dans la direction (θ_r, ϕ_r) symbolisée par le rayon 5. Le coefficient de transmission se note $\tau^k(\theta_t^k, 0, \theta_r, \phi_L)$ où l'on a effectué un changement de repère pour placer la direction incidente telle que $\phi = 0$ et où ϕ_L est alors l'angle entre la direction incidente (rayon 4) et la direction transmise (rayon 5). Ce changement de repère procède d'une rotation autour de l'axe z et n'est possible que parce que l'on considère que la surface est isotrope.

En prenant en compte le déphasage lié à la propagation dans la couche dans la direction (θ_t^k, ϕ_t^k) (coefficient β_k donné par l'équation 3.29), on obtient le deuxième terme de $\Gamma_N(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$:

$$\begin{aligned} \Gamma_N(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) &= \gamma(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \\ &+ \tau^k(\theta_i, \phi_i, \theta_t^k, \phi_t^k) \Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k) \tau^k(\theta_t^k, 0, \theta_r, \phi_L) e^{2i\beta_k} \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (5.74)$$

Au passage, il est important de noter que le calcul des coefficients qui apparaissent dans l'équation précédente implique de pouvoir effectuer deux calculs. Le premier, relativement simple, est le calcul des angles θ_t et ϕ_t de la direction de transmission dans le repère fixe connaissant les directions incidente (θ_i, ϕ_i) et réfléchie (θ_r, ϕ_r) et les indices n_i et n_t de telle sorte que ces trois directions forment un système de réflexion et transmission spéculaire dans un repère local. Le second est autrement plus difficile. Il consiste à déterminer les angles θ_r et ϕ_r de la direction de réflexion dans le repère fixe connaissant les directions incidente (θ_i, ϕ_i)

et transmise (θ_t, ϕ_t) et les indices n_i et n_t de telle sorte que ces trois directions forment un système de réflexion et transmission spéculaire dans un repère local.

La troisième contribution se déduit du parcours (3 - 4 - 6 - 7 - 8). Le seul nouveau coefficient à introduire est celui lié à la réflexion qui lie les rayons 4 et 6. Cette réflexion est une réflexion spéculaire sur la surface rugueuse dont le coefficient de réflexion est $\gamma^k(\theta_t^k, \phi_t^k, \theta_t^k, \phi_t^k + \pi)$. On obtient alors :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_N(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) &= \gamma(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \\
 &+ \tau^k(\theta_i, \phi_i, \theta_t^k, \phi_t^k) \Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k) \tau^k(\theta_t^k, 0, \theta_r, \phi_r) e^{2i\beta_k} \\
 &+ \tau^k(\theta_i, \phi_i, \theta_t^k, \phi_t^k) \Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k) \gamma^k(\theta_t^k, \phi_t^k, \theta_t^k, \phi_t^k + \pi) \\
 &\quad \Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k) \tau^k(\theta_t^k, 0, \theta_r, \phi_r) e^{4i\beta_k} \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \tag{5.75}$$

Les autres contributions liées à la propagation du rayon vert dans la structure multicouche se déduisent des précédentes de la même manière que cela a été fait à l'équation 3.31 et :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_N(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) &= \gamma(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \\
 &+ \tau^k(\theta_i, \phi_i, \theta_t^k, \phi_t^k) \Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k) \tau^k(\theta_t^k, 0, \theta_r, \phi_r) e^{2i\beta_k} \\
 &\quad \sum_{q=0}^{\infty} (\gamma^k(\theta_t^k, \phi_t^k, \theta_t^k, \phi_t^k + \pi) \Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k) e^{2i\beta_k})^q \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \tag{5.76}$$

Comme :

$$|\gamma^k(\theta_t^k, \phi_t^k, \theta_t^k, \phi_t^k + \pi) \Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k) e^{2i\beta_k}| < 1 \tag{5.77}$$

l'équation 5.76 s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_N(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) &= \gamma(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \\
 &+ \frac{\tau^k(\theta_i, \phi_i, \theta_t^k, \phi_t^k) \Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k) \tau^k(\theta_t^k, 0, \theta_r, \phi_r) e^{2i\beta_k}}{1 - \gamma^k(\theta_t^k, \phi_t^k, \theta_t^k, \phi_t^k + \pi) \Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k) e^{2i\beta_k}} \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \tag{5.78}$$

Le calcul pour toutes les directions k est similaire et les contributions liées à la lumière transmise dans chaque direction s'ajoutent. Pour D directions prises en compte, on obtient :

$$\begin{aligned} \Gamma_N(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) &= \gamma(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \\ &+ \sum_{k=1}^D \frac{\tau^k(\theta_i, \phi_i, \theta_t^k, \phi_t^k) \Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k) \tau^k(\theta_t^k, 0, \theta_r, \phi_r) e^{2i\beta_k}}{1 - \gamma^k(\theta_t^k, \phi_t^k, \theta_t^k, \phi_t^k + \pi) \Gamma_{N-1}(\theta_t^k, \phi_t^k) e^{2i\beta_k}} \end{aligned} \quad (5.79)$$

Le coefficient $\Gamma_N(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$ doit être calculé pour chaque polarisation et au final le coefficient de réflexion en énergie $\mathcal{R}_{coh}(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$ est donné par :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{coh}(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) &= c_h c_h^* \Gamma_N^h(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \Gamma_N^{h*}(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \\ &+ c_v c_v^* \Gamma_N^v(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \Gamma_N^{v*}(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \end{aligned} \quad (5.80)$$

5.1.4 Validation du modèle

La première validation qui peut être effectuée consiste à vérifier que les résultats fournis par le modèle lorsque l'interface n'est pas rugueuse ($\sigma = 0$) sont bien en accord avec ceux obtenus avec le modèle développé dans le chapitre 3. Cette comparaison est présentée par la figure 5.18.

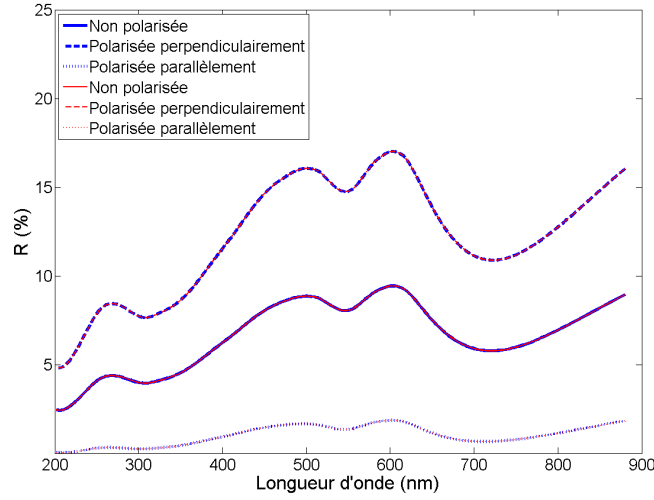


FIG. 5.18 – Spectres de réflexion obtenus dans la direction spéculaire à $\theta_i = 48^\circ$ pour la structure décrite tableau 5.1 pour une surface plane avec le modèle présenté dans ce chapitre (en bleu) et le modèle décrit dans le chapitre 3 (en rouge) pour différents états de polarisation de la lumière incidente

Cette figure illustre le très bon accord entre les résultats obtenus avec les deux modèles validant en partie les calculs qui viennent d'être exposés.

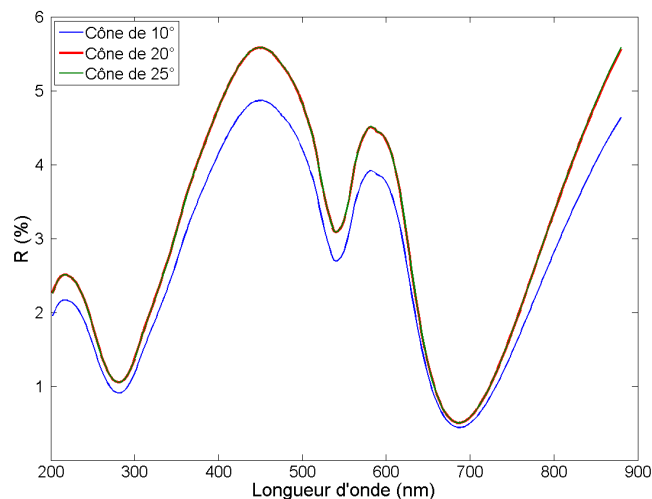


FIG. 5.19 – Spectres de réflexion obtenus dans la direction spéculaire à $\theta_i = 48^\circ$ pour la structure décrite tableau 5.1 pour un pas de 1° et pour différentes valeurs de l'ouverture du cône

Avant de détailler quelques exemples, il faut analyser l'évolution des résultats en fonction de la taille du cône choisi et qui définit le nombre de directions prises en compte et le rôle du pas de discrétisation. C'est respectivement le but des figures 5.19 et 5.20.

Lorsque la taille du cône augmente, plus de directions sont prises en compte dans le calcul d'interférence. Cependant, on constate que passée une certaine valeur de l'ouverture de ce cône, l'intensité des spectres ne varie plus. Cela est dû au fait que dans les directions ajoutées, il n'y a pas de lumière réfléchi. Les résultats présentés par cette figure valident ainsi la simplification qui consiste à ne pas prendre en compte toutes les directions pour le calcul d'interférence mais seulement celles comprises dans une portion angulaire autour des directions spéculaires de réflexion et de transmission.

La figure 5.20 illustre le fait qu'en diminuant le pas de discrétisation, on observe une convergence des spectres.

Il est maintenant temps de présenter un premier exemple de l'utilisation du modèle. La structure utilisée est celle présentée dans le tableau 5.1. Ainsi, les spectres calculés pour différents angles de réflexion dans le plan d'incidence (figure 5.21) ou pour différentes directions de réflexion ($48^\circ, \phi_r$) (figure 5.22) sont directement

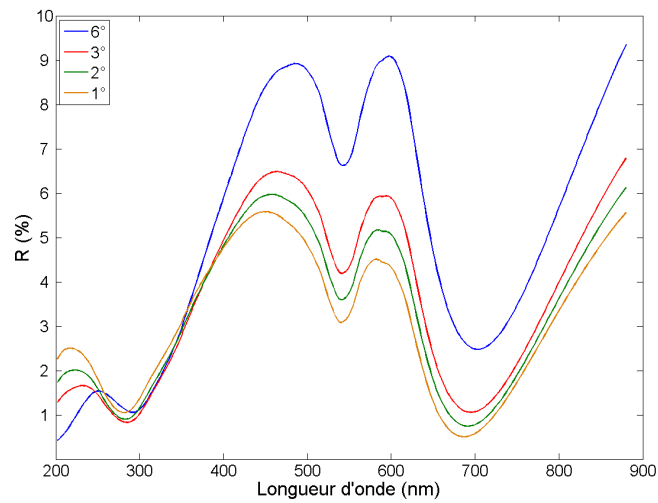


FIG. 5.20 – Spectres de réflexion obtenus dans la direction spéculaire à $\theta_i = 48^\circ$ pour la structure décrite tableau 5.1 pour un cône de 20° et pour différentes valeur du pas de discrétisation

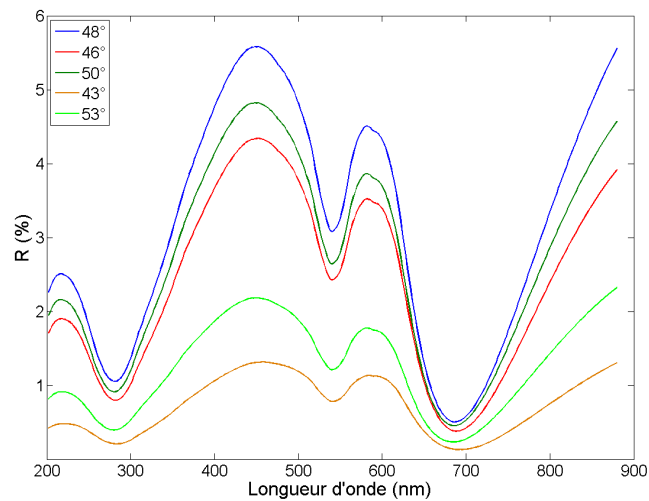


FIG. 5.21 – Spectres de réflexion obtenus dans diverses directions ($\theta_r, 180^\circ$) avec $\theta_i = 48^\circ$ pour la structure décrite tableau 5.1

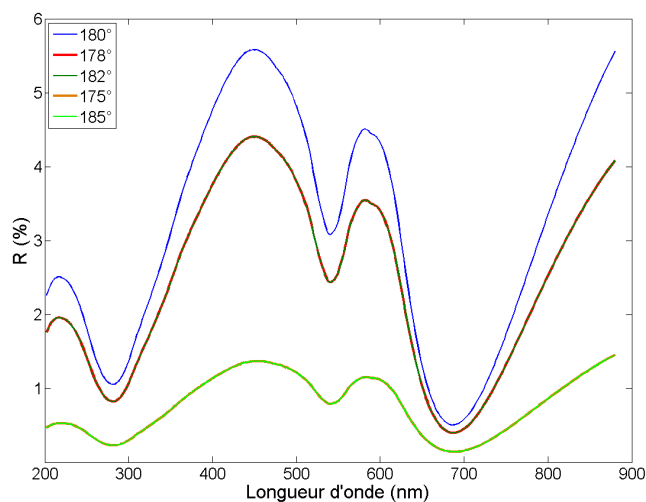


FIG. 5.22 – Spectres de réflexion obtenus dans diverses directions ($48^\circ, \phi_r$) avec $\theta_i = 48^\circ$ pour la structure décrite tableau 5.1

comparables avec ceux calculés avec le modèle simple dans les mêmes conditions (figures 5.3 et 5.4).

Alors que les spectres des figures 5.3 et 5.4 possèdent la même allure que le spectre de réflexion dans la direction spéculaire pour le cas d'une surface plane (présenté figure 5.18), les spectres simulés avec le modèle qui vient d'être exposé en sont relativement différents. Cette différence illustre l'opposition fondamentale entre les deux modèles. Les spectres fournis par le premier modèle imitent ceux que l'on peut obtenir avec une surface plane alors que ceux obtenus par le second procèdent d'un calcul rigoureux.

On constate par ailleurs que les effets observés sur les spectres mesurés sont bien reproduits par le modèle :

- le spectre obtenu pour un angle θ_r de 50° est supérieure à celle du spectre obtenu pour un angle de 46° ;
- les spectres obtenus pour des directions symétriques sont identiques ;
- les minima varient en fonction de l'angle de réflexion de manière satisfaisante.

Cet exemple montre ainsi la force du modèle qui vient d'être développé par rapport au modèle simple.

Le dernier exemple consiste à analyser l'évolution des spectres lorsque les paramètres caractérisant la rugosité — σ et τ — évoluent. Les résultats, présentés par la figure 5.23, montrent que lorsque τ augmente, l'intensité du spectre augmente traduisant un resserrement du lobe de réflexion autour de la direction spéculaire. Il en est de même lorsque σ diminue.

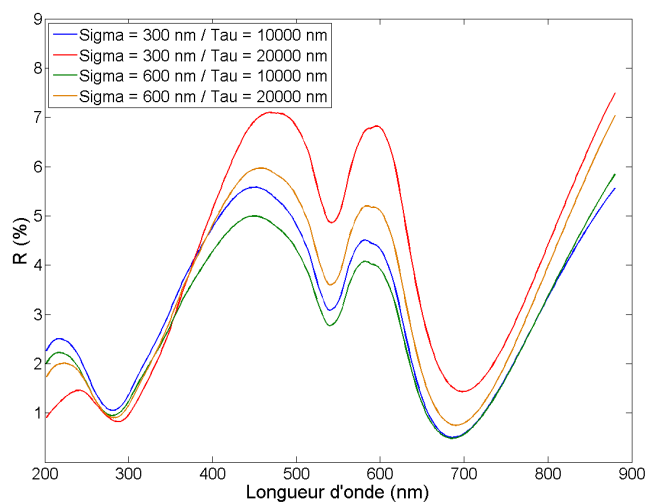


FIG. 5.23 – Spectres de réflexion obtenus dans la direction spéculaire avec $\theta_i = 48^\circ$ pour la structure décrite tableau 5.1 pour différentes valeurs de σ et τ

Il est aussi important de noter que les spectres obtenus pour des rapports σ/τ identiques (en bleu et orange) sont légèrement différents alors que le modèle simple n'aurait fait aucune différence.

Après la validation du modèle pour le calcul de la composante cohérente, il reste à s'attaquer à la simulation de la composante diffuse.

5.2 La composante incohérente

La deuxième partie du modèle consiste à simuler la deuxième composante du spectre de réflexion : la composante incohérente ou diffuse. Cette composante est liée à la présence d'un fond diffusant situé sous la structure multicouche (figure 5.1).

5.2.1 Simplifier le problème

Le modèle doit permettre de quantifier le processus illustré par la figure 5.24. Nous allons continuer ici à utiliser le concept de rayon pour simuler le trajet de la lumière. La lumière se propage jusqu'à l'interface rugueuse qui en transmet une partie en la distribuant dans toutes les directions possibles. Tous les rayons produits se propagent dans la structure multicouche jusqu'à atteindre le fond diffusant. On néglige ici la lumière issue des réflexions multiples dans la structure multicouche.

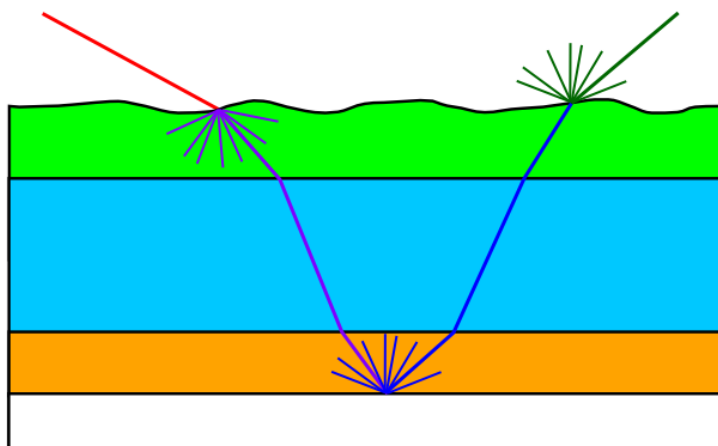


FIG. 5.24 – Schématisation du trajet de la lumière pour le calcul de la composante incohérente

La lumière arrivant dans une direction donnée va alors être diffusée en réflexion dans toutes les directions. Elle se propage ensuite à nouveau selon chacune de ces directions dans la structure multicouche et lorsqu'elle atteint la surface rugueuse, elle est transmise dans toutes les directions.

Si la lumière incidente est transmise dans D_1 directions et que l'on découpe l'espace de telle sorte que l'on considère que le fond diffuse la lumière dans D_2 directions, il faut prendre en compte $D_1 D_2$ rayons pour calculer le spectre de la lumière transmise pour chacune des D_3 directions de réflexion. Il est donc une nouvelle fois nécessaire de simplifier le problème.

Le nombre de directions D_1 est limité car il suffit de ne prendre en compte, comme dans le calcul d'interférence, que les directions comprises dans le cône défini dans la partie 5.1.3.

Le nombre de directions D_2 n'est lui pas limitable de la même manière puisque, contrairement à la surface rugueuse, le fond ne diffuse pas la lumière autour d'une direction privilégiée mais bien dans toutes les directions du demi-espace de réflexion. Le calcul du spectre correspondant à la composante incohérente dans une direction (θ_r, ϕ_r) implique donc de calculer D_2 coefficients de transmission bidirectionnelle. Bien que des considérations de symétrie nous permettent de simplifier le problème si l'on considère que le fond diffuse la lumière de manière isotrope, le nombre de coefficients à calculer reste prohibitif.

Comment rendre le calcul possible dans ces conditions ? Une simplification qui peut paraître excessive mais qui va être ici justifiée consiste à ne pas prendre en compte la rugosité de la surface. La structure est alors celle présentée figure 5.25

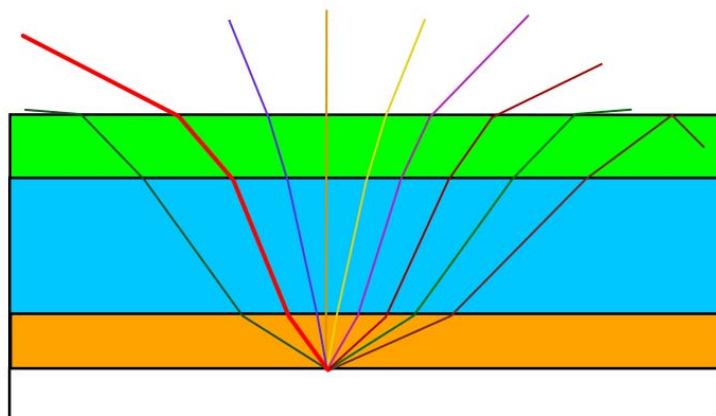


FIG. 5.25 – Schématisation du trajet de la lumière pour le calcul de la composante incohérente dans l’hypothèse des interfaces planes. La lumière incidente est représentée en rouge.

Ce qu’il nous importe de calculer dans le phénomène de diffusion est d’une part la quantité de lumière transmise par la structure jusqu’au fond diffusant. La surface rugueuse ne joue ici qu’un rôle mineur puisque le coefficient de transmission totale varie très peu entre celui d’une interface plane et celui d’une interface rugueuse. L’hypothèse de l’interface plane est donc justifiée pour ce qui est de la première interaction entre la lumière et la surface de la structure.

Il faut à présent prendre la mesure de ce que cette hypothèse implique en ce qui concerne la deuxième interaction, lorsque la lumière sort de la structure. La présence d’interfaces planes implique l’existence d’un angle limite θ_{rdim} au-delà duquel la lumière réfléchi par le fond diffusant subira une réflexion totale à la surface de la structure et restera donc piégée dans celle-ci (figure 5.25). Seule la lumière réfléchi par le fond diffusant dans un cône d’angle au sommet θ_{rdim} sera effectivement diffusée hors de la structure.

Si l’on considère que l’interface supérieure est rugueuse, une partie de la lumière réfléchi par le fond diffusant hors de ce cône se trouve effectivement réfléchi hors de la structure. En utilisant l’hypothèse de la surface plane, on minimise donc la quantité de lumière réfléchi par la structure.

Le deuxième point à considérer vient du fait que la lumière supplémentaire qui aurait été réfléchi si l’on avait considéré une surface rugueuse l’aurait été principalement autour de la normale fixe z . En choisissant de considérer une interface plane, la quantité de lumière diffusée autour de cette normale est minimisée alors que celle diffusée dans des directions correspondantes à des grands angles θ_r est, elle, maximisée.

Si l’utilisation de l’hypothèse de la surface plane permet de simplifier le calcul

de la composante incohérente, elle entraîne aussi des biais au niveau de la quantité totale de lumière réfléchi et au niveau de sa distribution dans l'espace. Ces remarques devront être pris en compte dans la dérivation du coefficient de réflexion du fond diffusant afin de pouvoir permettre un ajustement.

5.2.2 Le coefficient de réflexion du fond diffusant

Pour dériver le coefficient de réflexion du fond diffusant, nous allons considérer que ce dernier réfléchit la lumière de manière isotrope par rapport à la surface, c'est-à-dire que le coefficient de réflexion est identique pour des directions de réflexion (θ_{rd}, ϕ_{rd}) symétriques par rotation autour de l'axe z . Autrement dit, le coefficient ne dépend pas de l'angle ϕ_{rd} mais seulement de l'angle θ_{rd} .

Ceci est le cas pour les surfaces dites lambertiennes dont on va s'inspirer ici. Ces surfaces sont caractérisées par leur capacité à réfléchir la lumière qu'elles reçoivent de telle sorte que la luminance est constante dans toutes les directions. Dans ce cas, la luminance et l'éclairement sont liés par [9] :

$$E_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd}) = L_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd}) \cos \theta_{rd} d\Omega_{rd} \quad (5.81)$$

Le coefficient de réflexion en énergie R_{rd} intégrée sur tout l'espace est donné par :

$$\begin{aligned} R_{rd} &= \frac{\int_{\theta_{rd}} \int_{\phi_{rd}} E_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd})}{E_i(\theta_i, \phi_i)} \\ &= \int_{\theta_{rd}} \int_{\phi_{rd}} \frac{L_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd})}{E_i(\theta_i, \phi_i)} \cos \theta_{rd} d\Omega_{rd} \\ &= \int_{\theta_{rd}=0}^{\pi/2} \int_{\phi_{rd}=0}^{2\pi} r_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd}) \cos \theta_{rd} \sin \theta_{rd} d\theta_{rd} d\phi_{rd} \\ &= \pi r_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd}) \end{aligned} \quad (5.82)$$

Pour se laisser plus de liberté dans le coefficient de réflexion de notre fond diffusant, nous allons poser :

$$E_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd}) = L'_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd}) \cos^n \theta_{rd} d\Omega_{rd} \quad (5.83)$$

où cette fois le terme $L'_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd})$ est constant. Le même développement que celui réalisé précédemment nous permet d'obtenir $r_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd})$:

$$r_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd}) = \frac{(n+1) R_{rd}}{2\pi} \quad (5.84)$$

généralisant ainsi le résultat de l'équation 5.82 obtenu pour $n = 1$.

Le coefficient R_{rd} est le coefficient de réflexion totale du fond diffusant et l'exposant n est une variable permettant d'ajuster la distribution spatiale de l'énergie réfléchie. Ces deux paramètres nous permettent ainsi de compenser les manquements liés à l'hypothèse de la surface plane détaillés ci-dessus.

Une nouvelle fois, il va falloir discrétiser l'espace pour réaliser le calcul des coefficients de réflexion $\gamma_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd})$. La combinaison des équations 5.82 et 5.84 conduit à :

$$\begin{aligned} R_{rd} &= \sum_{\theta_{rd}} \sum_{\phi_{rd}} \frac{(n+1) R_{rd}}{2\pi} \cos^n \theta_{rd} \delta\theta_{rd} \delta\phi_{rd} \sin \theta_{rd} \\ &= \sum_{\theta_{rd}} \sum_{\phi_{rd}} c_h c_h^* \gamma_{rd}^h(\theta_{rd}, \phi_{rd}) \gamma_{rd}^{h*}(\theta_{rd}, \phi_{rd}) + c_v c_v^* \gamma_{rd}^v(\theta_{rd}, \phi_{rd}) \gamma_{rd}^{v*}(\theta_{rd}, \phi_{rd}) \end{aligned} \quad (5.85)$$

Le fond diffusant va dépolariiser la lumière incidente et dans l'équation 5.85, on prend alors $\gamma_{rd}^h(\theta_{rd}, \phi_{rd}) = \gamma_{rd}^v(\theta_{rd}, \phi_{rd}) = \gamma_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd})$. En utilisant l'équation 3.14 :

$$R_{rd} = \sum_{\theta_{rd}} \sum_{\phi_{rd}} \gamma_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd}) \gamma_{rd}^*(\theta_{rd}, \phi_{rd}) \quad (5.86)$$

et donc :

$$\gamma_{rd}(\theta_{rd}, \phi_{rd}) = \sqrt{\frac{(n+1) R_{rd}}{2\pi} \cos^n \theta_{rd} \delta\theta_{rd} \delta\phi_{rd} \sin \theta_{rd}} \quad (5.87)$$

L'angle solide lié à ce coefficient, $\delta\theta_{rd} \delta\phi_{rd} \sin \theta_{rd}$, est directement lié à la discrétisation du demi-espace de réflexion puisque $\delta\theta_{rd}$ et $\delta\phi_{rd}$ sont calculés en utilisant les équations 5.69 et 5.70.

Il y a ici une différence fondamentale entre la composante cohérente et la composante incohérente. Le spectre cohérent est calculé pour une direction donnée et n'est pas dépendant d'un angle solide de la même manière que le coefficient de réflexion d'une surface plane ne dépend pas d'un angle solide.

Dans le cas de la réflexion diffuse, le coefficient γ_{rd} est un coefficient de réflexion pour une direction donnée et pour un angle solide donné.

5.2.3 Le spectre diffus

Le coefficient de réflexion du fond diffus connu, nous pouvons à présent dériver la formule du coefficient de réflexion en énergie en diffus.

Il faut tout d'abord calculer les coefficients de transmission de la lumière incidente jusqu'au fond diffus à travers les k couches :

$$T_i^h(\theta_i) = \prod_k t_k^h(\theta_i^k) e^{i\beta_i^k} \quad T_i^v(\theta_i) = \prod_k t_k^v(\theta_i^k) e^{i\beta_i^k} \quad (5.88)$$

Il faut calculer ensuite les coefficients de transmission du fond jusqu'à la surface pour un angle de réflexion θ_r donnée :

$$T_r^h(\theta_r) = \prod_k t_k'^h(\theta_r^k) e^{i\beta_r^k} \quad T_r^v(\theta_r) = \prod_k t_k'^v(\theta_r^k) e^{i\beta_r^k} \quad (5.89)$$

Puisque la lumière est dépolarisée complètement par le fond diffusant, le coefficient de réflexion en énergie de la composante diffuse dans une direction (θ_r, ϕ_r) et pour un angle solide $\Omega_r(\theta_r)$ est donné par :

$$\begin{aligned} R_d'(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = & \frac{1}{2} [(c_h T_i^h(\theta_i) \gamma_{rd}(\theta_{rd}) T_r^h(\theta_r))(c_h T_i^h(\theta_i) \gamma_{rd}(\theta_{rd}) T_r^h(\theta_r))^* \\ & + (c_h T_i^h(\theta_i) \gamma_{rd}(\theta_{rd}) T_r^v(\theta_r))(c_h T_i^h(\theta_i) \gamma_{rd}(\theta_{rd}) T_r^v(\theta_r))^* \\ & + (c_v T_i^v(\theta_i) \gamma_{rd}(\theta_{rd}) T_r^h(\theta_r))(c_v T_i^v(\theta_i) \gamma_{rd}(\theta_{rd}) T_r^h(\theta_r))^* \\ & + (c_v T_i^v(\theta_i) \gamma_{rd}(\theta_{rd}) T_r^v(\theta_r))(c_v T_i^v(\theta_i) \gamma_{rd}(\theta_{rd}) T_r^v(\theta_r))^*] \end{aligned} \quad (5.90)$$

Lorsque les spectres sont mesurés par le goniospectrophotomètre, ils le sont pour un angle solide constant Ω_{gonio} . Le spectre que nous allons simuler doit prendre cela en compte pour pouvoir être comparé avec les spectres mesurés. Ainsi, le coefficient de réflexion correspondant à la composante incohérente est donné par :

$$\mathcal{R}_{incoh}(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \frac{\Omega_{gonio}}{\Omega_r(\theta_r)} R_d'(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \quad (5.91)$$

5.2.4 Validation du modèle

Les exemples qui vont être présentés dans cette section résultent de simulation réalisées en utilisant la structure présentée dans le tableau 5.3.

La figure 5.26 présente une série de simulation du spectre de réflexion total du au fond diffusant, c'est-à-dire intégré sur toutes les directions de réflexion pour différentes valeur de l'exposant n et pour $R_{rd} = 1$. Dans le cas d'étude, l'angle θ_{rdlim} est donné par :

$$\theta_{rdlim} = \arcsin\left(\frac{1}{1.65}\right) = 37,3^\circ \quad (5.92)$$

Couche	Indice matrice	p_{Ag}	e
1	1.6	0	10
2	1.5	0.1	160
3	1.65	0	—

TAB. 5.3 – Structure multicouche utilisée pour les simulations de la section 5.2.4

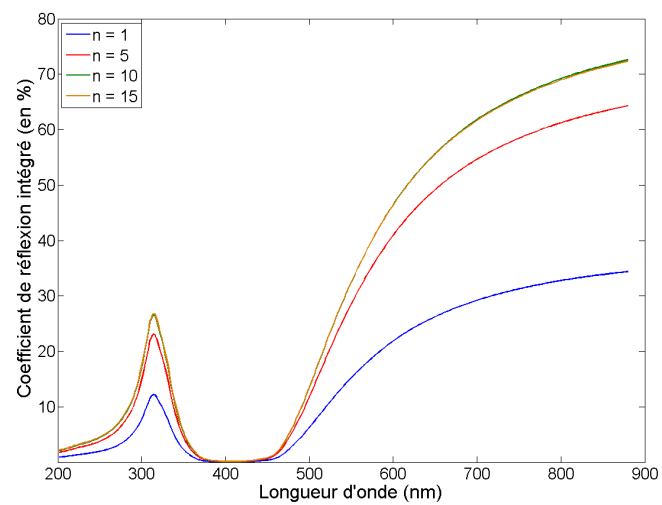


FIG. 5.26 – Spectres de réflexion totale

Ainsi seule la lumière diffusée par le fond pour des angles θ_{rd} inférieurs à cette valeur se trouve effectivement réfléchi. En augmentant le facteur n , on augmente la quantité de lumière diffusée dans le cône défini par l'angle $\theta_{rd_{lim}}$ autour de la normale z et l'intensité augmente. On observe par ailleurs que lorsque n devient supérieur à 10, l'intensité du spectre ne varie plus. Toute la lumière est alors diffusée dans le cône défini précédemment.

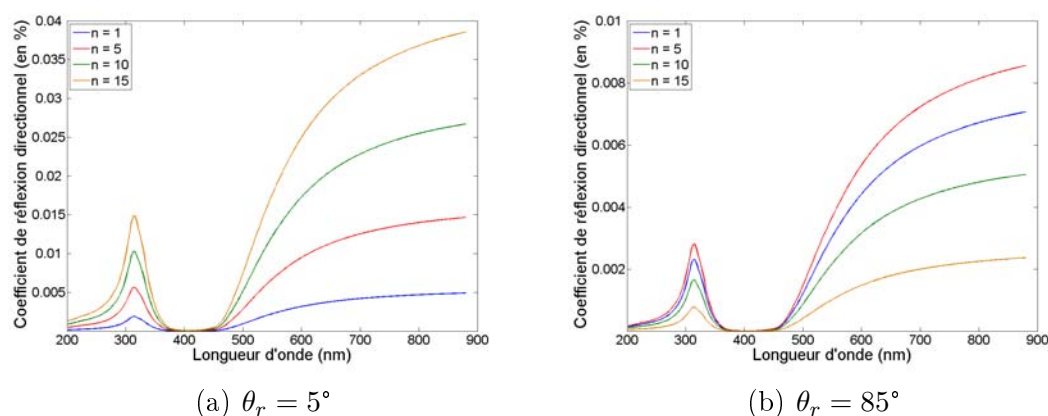


FIG. 5.27 – Spectres de réflexion directionnels pour un angle solide $\Omega_r(\theta_r)$

La figure 5.27 illustre la variation du spectre de réflexion directionnel lorsque n varie, R_{rd} étant toujours égal à 1. Pour les directions proches de la normale z (figure 5.27(a)), le coefficient de réflexion directionnelle augmente avec n alors que pour les directions éloignées de la normale (figure 5.27(b)), ce même coefficient augmente légèrement avant de diminuer fortement.

Le coefficient n peut donc être utilisé pour ajuster les défauts liés à la non prise en compte par le modèle en diffus de l'interface rugueuse.

Comme cela avait été précisé, la prise en compte de l'interface rugueuse pour calculer la quantité de lumière transmise au fond diffusant ne pose pas de difficulté majeure. Il est alors possible d'analyser l'effet de la prise en compte de la rugosité dans l'interaction entre la lumière incidente et la structure par rapport au cas correspondant à l'hypothèse de la surface plane. La figure 5.28(a) illustre cette comparaison. On constate, comme cela avait été avancé, que l'ajout de la surface rugueuse ne modifie que très peu le résultat obtenu en utilisant une surface plane, la quantité de lumière transmise jusqu'au fond diffusant n'étant que peu influencée par la rugosité.

Les figures 5.29 et 5.28(b) confirment par ailleurs le fait que le résultat des simulations ne dépend pas du pas utilisé pour discrétiser l'espace.

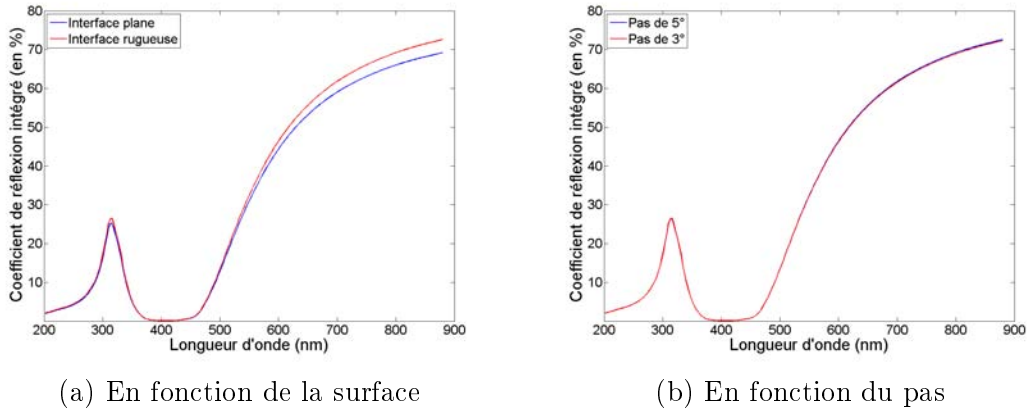


FIG. 5.28 – Evolution des spectres de réflexion intégrée

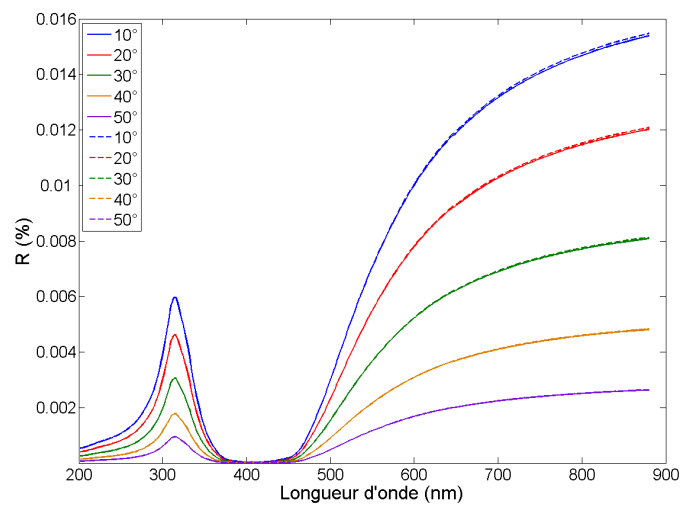


FIG. 5.29 – Spectres de réflexion directionnels pour un angle solide constant Ω_{gonio} calculés avec un pas de 5° (trait plein) et de 10° (pointillés) pour différentes directions de réflexion θ_r

La dernière validation qui va être présentée ici concerne une comparaison entre des spectres de réflexion intégrée obtenus à l'aide de modèles 4-flux [10,11] et ceux obtenus avec le modèle présenté ici.

Dans le modèle de 4-flux utilisé pour les simulations, une couche diffusante est ajoutée sous la structure décrite tableau 5.3. Cette couche se compose d'une fraction volumique p_d de diffuseurs sphériques de rayon R_d et d'indice n_d inclus dans le substrat (couche 3).

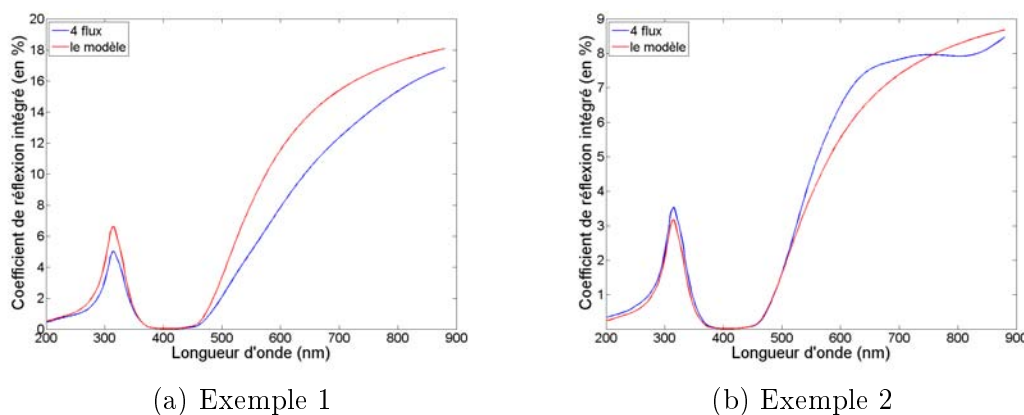


FIG. 5.30 – Comparaison des résultats obtenus pour les spectres de réflexion intégrés entre le modèle développé ici et un modèle de 4-flux

Figure	Modèle		4 - flux		
	n	R_{rd}	R_d	p_r	n_d
5.30(a)	10	0.25	500	0.2	1.41
5.30(b)	10	0.12	750	0.2	1.41

TAB. 5.4 – Paramètres utilisés pour les simulations présentées figure 5.30

Les deux exemples présentés sur la figure 5.30 montrent une bonne adéquation entre les résultats obtenus avec le modèle proposé et ceux obtenus avec un modèle 4-flux qui est particulièrement adapté au calcul des effets de diffusion de volume. En fonctions des paramètres introduits pour le calcul avec le modèle 4-flux, la distribution spectrale évolue mais, dans tous les cas, elle reste proche de celle obtenue avec le modèle développé ici.

Ces comparaisons viennent ainsi valider le modèle.

Au final, ce chapitre a permis de dériver les calculs permettant de simuler les

deux composantes du spectre final $\mathcal{R}(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$. Ce dernier s'exprime comme la somme de ces deux composantes :

$$\mathcal{R}(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \mathcal{R}_{coh}(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) + \mathcal{R}_{incoh}(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) \quad (5.93)$$

La prochaine étape consiste à comparer les résultats obtenus en utilisant le modèle avec les spectres mesurés sur les échantillons. C'est l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] J. A. Kong. *Electromagnetic wave theory*. John Wiley and Sons, Inc, New York, 1975.
- [2] H. Hirayama, K. Kaneda, H. Yamashita, and Y. Monden. An accurate illumination model for objects coated with multilayer films. *Proceedings of Eurographics 2000*, 2000.
- [3] H. Hirayama, K. Kaneda, H. Yamashita, Y. Monden, and Y. Yamaji. Visualization of optical phenomena caused by multilayer films with complex refractive indices. *Proceedings of Pacific Graphics '99*, pages 128–137, 1999.
- [4] P. Beckmann et A. Spizzichino. *The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces*. Pergamon Press, Oxford, 1963.
- [5] J. A. Ogilvy. *Theory of wave scattering from random rough surfaces*. Institute of physics publishing, Bristol and Philadelphia, 1991.
- [6] X. D. He, K. E. Torrance, F. X. Sillion, and D. P. Greenberg. A comprehensive physical model for light reflection. *Computer Graphics*, 25 :175–186, 1991.
- [7] J.D. Jackson. *Classical electrodynamics, 2nd edition*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
- [8] L. Tsang and J. A. Kong. Energy conservation for reflectivity and transmissivity at a very rough surface. *J. Appl. Phys.*, 51 :673–680, 1980.
- [9] J.L. Meyzonnette et T. Lépine. *Bases de radiométrie optique, 2nd édition*. Cépaduès - Editions, Toulouse, 2003.
- [10] B. Maheu, J. N. Letoulouzan, and G. Gouesbet. Four-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of lorenz-mie parameters. *Appl. Opt.*, 23 :3353–3360, 1984.
- [11] B. Maheu et G. Gouesbet. Four-flux models to solve the scattering transfer equation : special cases. *Appl. Opt.*, 25 :1122–1128, 1986.

Chapitre 6

Comparaison entre mesures et simulations

S'il apparaît que les modes simplificateurs de connaissance mutilent plus qu'ils n'expriment les réalités ou les phénomènes dont ils rendent compte [...], comment envisager la complexité de façon non-simplifiante ?

EDGAR MORIN

Dans ce chapitre, nous allons présenter des exemples de simulations réalisées en utilisant le modèle développé dans le chapitre précédent. Deux exemples sont détaillés. Ils illustrent la capacité du modèle à reproduire les spectres mesurés mais aussi ses limites.

6.1 Deux exemples de simulations

6.1.1 L'échantillon MAOS 657

Les mesures effectuées sur l'échantillon MAOS 657 au chapitre 4 constituaient le premier exemple de mesures réalisées autour de la direction spéculaire. Elles avaient permis de mettre en évidence les phénomènes d'interférence dans les directions diffuses et d'illustrer le fait que les spectres mesurés résultaient de la somme de deux composantes : l'une cohérente, l'autre diffuse.

L'analyse des spectres mesurés indique clairement la présence de nanoparticules de cuivre. Cependant, il n'y a pas d'analyse de composition pour l'endroit où la mesure a été effectuée. Dans ce cas, seul le tâtonnement permet de dégager une structure permettant d'obtenir des spectres calculés comparables à ceux mesurés.

Cette opération illustre une nouvelle fois la difficulté de résoudre le problème inverse, évoqué au chapitre 3, c'est-à-dire de déterminer la structure de la couche de lustre à partir de l'étude des spectres.

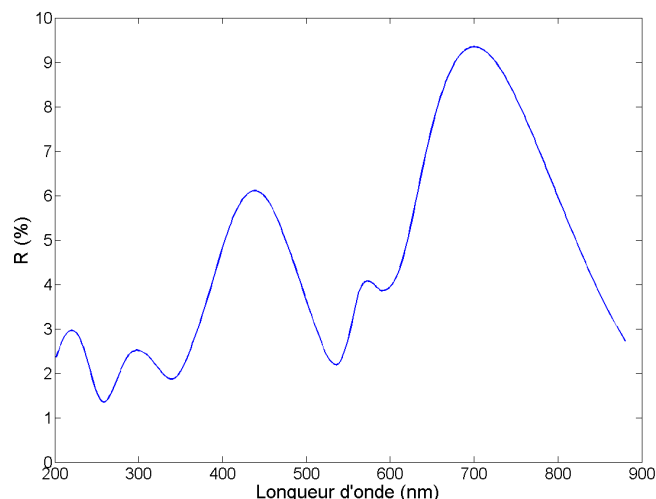
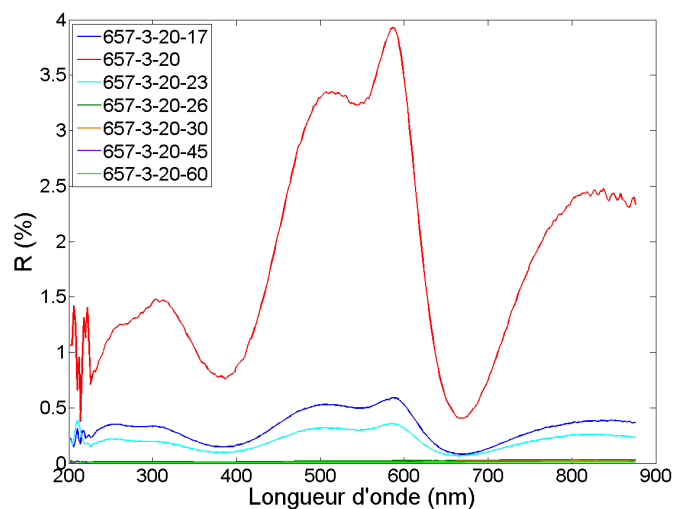


FIG. 6.1 – Spectres simulés à partir d'une structure comprenant une couche de 330 nm avec une fraction volumique de cuivre de 6% sous une couche de 15 nm d'indice 1.5 et sur un substrat d'indice 1.55 dans la direction spéculaire pour un angle d'incidence de 20°

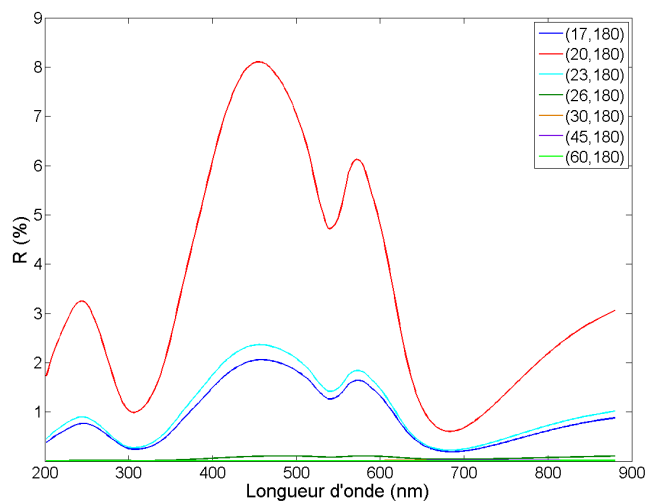
L'analyse des minima laisse supposer que la couche responsable des effets d'interférence possède une épaisseur de 330 nm. Une simulation réalisée en utilisant cette donnée (figure 6.1) conduit à un résultat très éloigné du spectre mesuré (figure 6.2(a)). Il semble donc que la structure à l'origine des spectres observés soit assez complexe, c'est-à-dire faite de plusieurs couches. Dans une telle situation, l'opération de tâtonnement, étant donné le nombre important de paramètres impliqués, est périlleuse. Nous avons donc préféré à cette opération laborieuse la recherche d'une structure simple qui permette d'obtenir les résultats les plus satisfaisants possibles. Elle est présentée dans le tableau 6.1.

Couche	e (nm)	Indice de la matrice	Cu (%)	Rayon (nm)
1	15	1.50	0	—
2	200	1.50	6	15
Substrat	—	1.55	0	—

TAB. 6.1 – Structure utilisée pour les simulations correspondant à l'échantillon MAOS 657



(a) Spectres mesurés sur l'échantillon MAOS 657d pour différentes directions de réflexion et pour un angle d'incidence de 20°



(b) Spectres simulés à partir de la structure définie dans le tableau 6.1 pour différentes directions de réflexion et pour un angle d'incidence de 20°

FIG. 6.2 – Comparaison entre les spectres mesurés et les spectres simulés pour l'échantillon MAOS 657d

Rugosité (nm)		Fond diffusant	
σ	τ	R_{rd}	n
300	10000	0.45	3

TAB. 6.2 – Autres paramètres de la simulation

Les spectres obtenus¹ à partir de cette structure font l'objet de la figure 6.2(b). Il s'agit de spectres simulés pour différentes directions de réflexion (θ_r varie, $\phi_r = 180^\circ$), la direction incidente étant de 20° . Cette figure est à comparer avec la figure 6.2(a) qui présente les spectres mesurés sur l'échantillon.

A première vue, les spectres présentent le même aspect. Le minimum dû à l'absorption plasmon est clairement identifiable à une longueur d'onde de 550 nm. Le minimum autour de 685 nm, conséquence des effets d'interférence, est lui aussi bien reproduit. La différence majeure est liée au décalage de l'autre minimum d'interférence, que l'on retrouve à 395 nm sur le spectre mesuré et à 305 nm sur le spectre simulé. Ainsi, sur le spectre simulé, on retrouve une réflexion plus importante entre 300 et 500 nm.

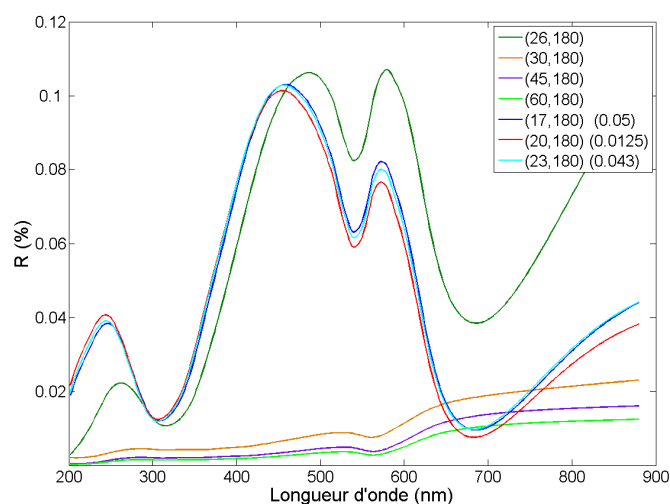


FIG. 6.3 – Spectres de la figure 6.2(b) normalisés

La figure 6.3 reprend les mêmes spectres simulés normalisés afin de pouvoir comparer leur allure, comme cela avait été fait sur la figure 4.3(a) (page 106). La transition entre les spectres mesurés dans une direction proche de la direction

¹La légende des spectres dans cette partie indique le couple d'angle (θ_r , ϕ_r) donnant la direction de réflexion pour laquelle le spectre est simulé

spéculaire et ceux mesurés dans le diffus lointain, illustrée par le spectre mesuré à 26° (figure 6.4(a)), n'est pas évidente sur les spectres simulés. La partie cohérente du spectre simulé à 26° possède une intensité largement supérieure à la composante diffuse. Pour illustrer le phénomène que nous avons détaillé sur le spectre mesuré à 26° , il faut analyser le spectre simulé pour la direction de réflexion ($28^\circ, 180^\circ$) présenté sur la figure 6.4(b).

Pour cet angle, les deux composantes ont des intensités comparables. La figure 6.4(b) illustre clairement comment le modèle fonctionne. Chaque composante — cohérente et diffuse — est calculée séparément et le spectre final correspond à leur somme. Cet exemple de simulation, qu'il faut comparer à la figure 6.4(a) montre que le modèle permet de reproduire les phénomènes observés.

Enfin pour compléter cet exemple, la figure 6.5(b) présente la transcription des spectres simulés dans l'espace colorimétrique. En conséquence des différences spectrales entre les simulations et les mesures, la couleur dans le spéculaire se situe dans le bleu pour les spectres simulés alors qu'elle se situe dans le vert pour les spectres mesurés (figure 6.5(a)).

Cependant, l'important ici est de constater que le modèle peut reproduire l'évolution de la couleur du lustre en fonction de la direction d'observation, c'est-à-dire le changement progressif de teinte entre la direction spéculaire et le diffus lointain.

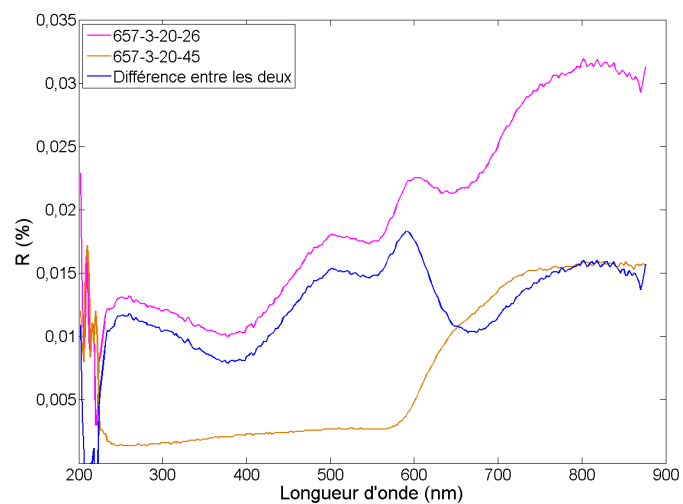
6.1.2 L'échantillon 1583-1897

Les mesures réalisées sur l'échantillon 1583-1897 ont permis d'illustrer de manière détaillée l'évolution des spectres en fonction de la direction de réflexion. Il semble donc intéressant de tester le modèle sur cet échantillon. Les spectres mesurés indiquent clairement la présence de nanoparticules d'argent par l'existence d'un minimum autour de 420 nm. Aucune analyse de composition n'est disponible pour cet échantillon. L'étude des minima nous fournit une valeur de l'épaisseur de la couche de 209 nm. Après tâtonnement, la structure utilisée pour réaliser les simulations est présentée dans le tableau 6.3.

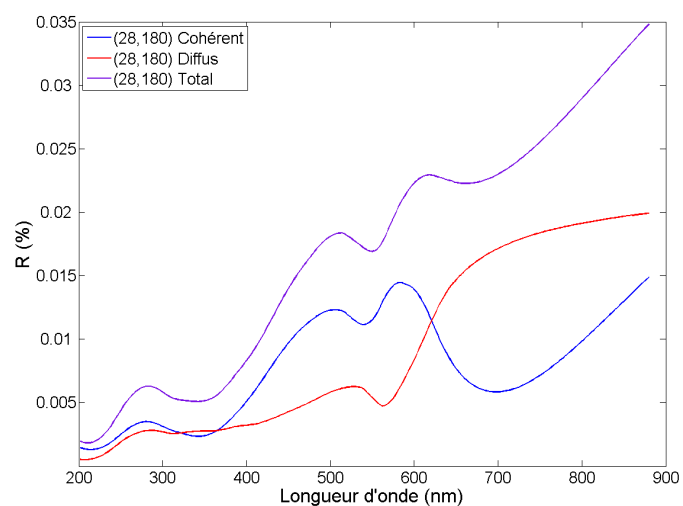
Couche	e (nm)	Indice de la matrice	Ag (%)	Rayon (nm)
1	10	1.60	0	—
2	165	1.50	10	10
Substrat	—	1.65	0	—

TAB. 6.3 – Structure utilisée pour les simulations correspondant à l'échantillon 1583-1897

La figure 6.6 permet d'effectuer directement la comparaison entre les spectres mesurés sur l'échantillon 1583-1897 et les spectres simulés pour différentes directions de réflexion. L'allure des spectres simulés est très proche de celle des spectres



(a) Décomposition du spectre mesuré à 26° sur l'échantillon MAOS 657d

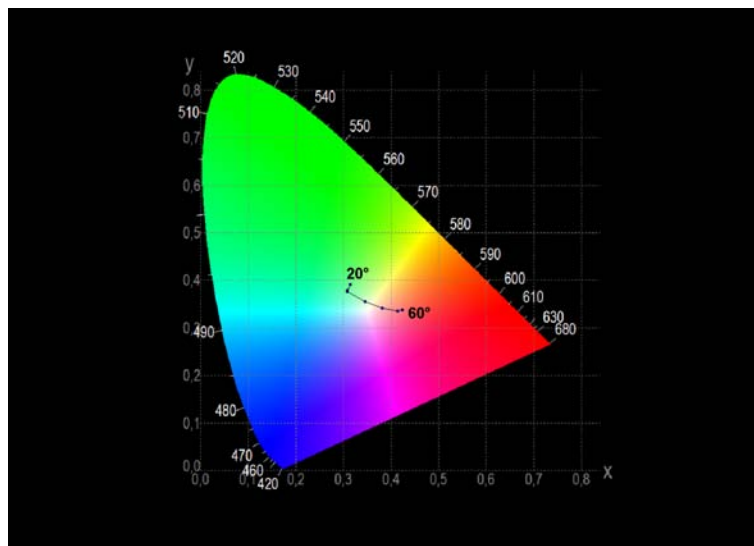


(b) Spectre simulé pour un angle de réflexion de 28° et ses deux composantes

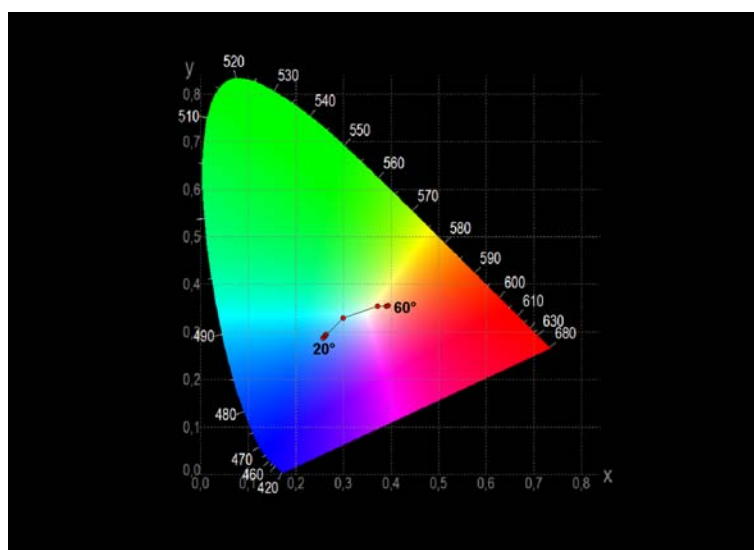
FIG. 6.4 – Comparaison entre les spectres mesurés et les spectres simulés pour l'échantillon MAOS 657d

Rugosité (nm)		Fond diffusant	
σ	τ	R_{rd}	n
300	10000	0.35	7

TAB. 6.4 – Autres paramètres de la simulation



(a) Evolution de la couleur entre la direction spéculaire et le diffus lointain correspondant aux spectres de la figure 6.2(a)



(b) Evolution de la couleur entre la direction spéculaire et le diffus lointain correspondant aux spectres de la figure 6.2(b)

FIG. 6.5 – Comparaison des évolutions de couleur

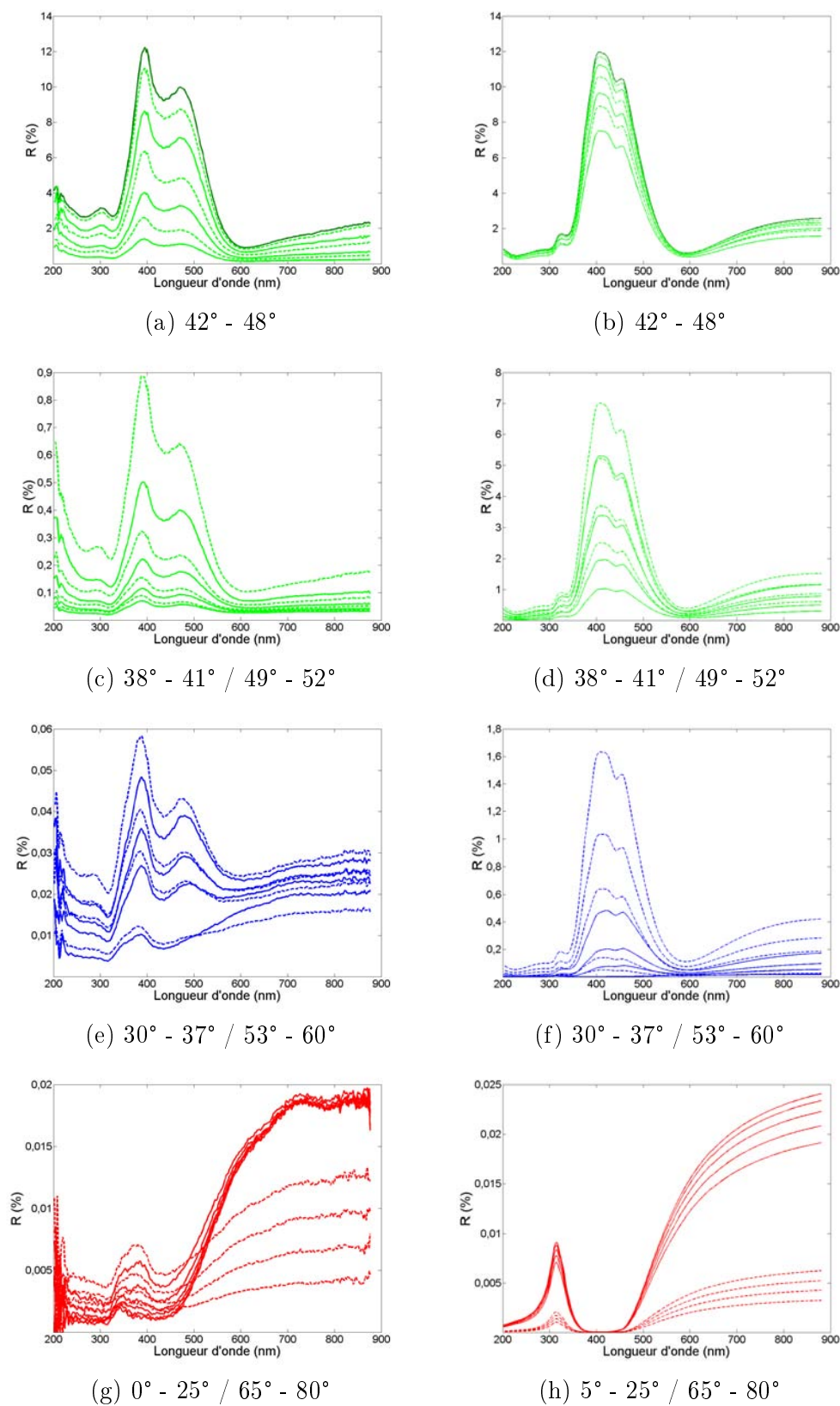


FIG. 6.6 – Comparaison entre les spectres mesurés sur l'échantillon 1583-1897 (à gauche) et les spectres simulés à partir de la structure définie dans le tableau 6.3 (à droite) dans différentes directions de réflexion avec un angle d'incidence de 45°

mesurés, dans toutes les directions de réflexion. La différence majeure entre les simulations et les mesures réside dans l'intensité des spectres.

L'intensité du spectre simulé dans la direction spéculaire (en vert foncé sur la figure 6.6(b)) est identique à celle du spectre mesuré (figure 6.6(a)). Cependant, dans le cas des spectres mesurés, l'intensité des spectres diminue relativement rapidement lorsque l'on s'éloigne de la direction spéculaire. L'intensité des spectres simulés décroît aussi lorsque l'on s'éloigne de la direction spéculaire mais de manière moins marquée.

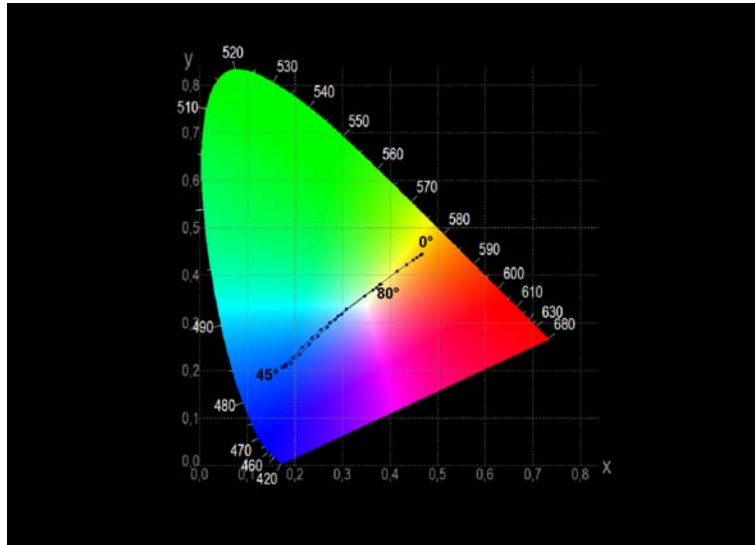
La transposition des résultats des simulations dans l'espace colorimétrique est présentée par la figure 6.7(b). La comparaison entre cette figure et celle correspondant à la colorimétrie des spectres mesurés (figure 6.7(a)) montre que dans cet exemple, l'évolution de la couleur observée entre la direction spéculaire et le diffus lointain est très bien reproduite. La seule nuance à apporter concerne le rythme avec lequel la couleur évolue en fonction de l'angle de réflexion. Pour les spectres mesurés, la variation de couleur est plus graduelle que dans pour les spectres simulés, ceci étant dû à la différence d'intensité entre spectres simulés et spectres mesurés.

Sur la figure 6.7(b), on constate que l'évolution de la couleur ne se fait pas de manière symétrique lorsque l'angle θ_r varie, c'est-à-dire selon que cet angle soit supérieur ou inférieur à l'angle correspondant à la direction de réflexion spéculaire (45° dans ce cas). Par contre lorsque l'on se place à $\theta_r = 45^\circ$ et que l'on fait varier l'angle ϕ_r , l'évolution des spectres est complètement symétrique de part et d'autre du plan d'incidence comme cela avait été décrit dans la partie 4.1.2. Ainsi l'évolution de la couleur obtenu à partir des spectres simulés est elle aussi parfaitement symétrique dans ce cas (figure 6.8 à comparer avec la figure 4.14, page 116).

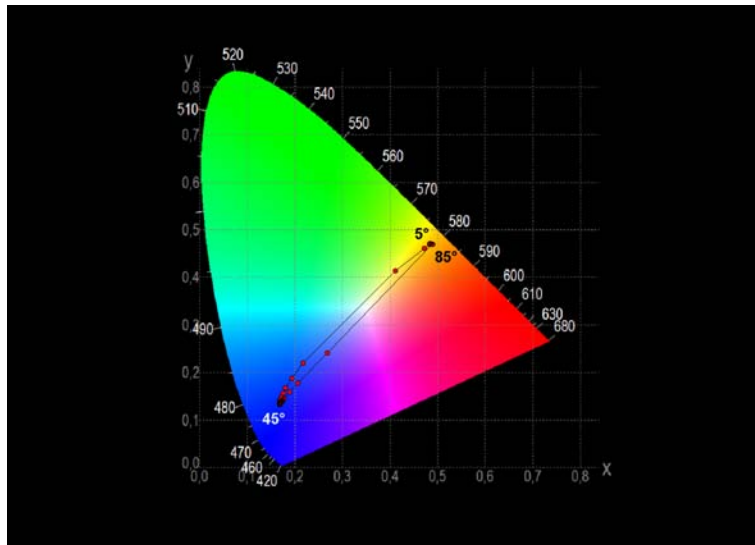
La dernier point va maintenant concerner l'évolution de la longueur d'onde des minima d'interférence en fonction de la direction de réflexion. La figure 6.9 présente cette évolution pour les minima relevés sur les spectres de la figure 6.6 autour de 600 nm.

L'évolution de ces minima n'est pas aussi marquée que celle qui avait pu être observée dans les différents cas, correspondant à des mesures, étudiés dans le chapitre 4. Pour les directions correspondant à un angle θ_r inférieur à 45° , on observe une évolution légère. Une fois passée la direction spéculaire, on constate par contre une stagnation du minimum à une longueur d'onde donnée avant que l'évolution ne reprenne.

Ainsi, au-delà de la capacité du modèle à reproduire les effets observés de manière satisfaisante, les résultats des simulations qui viennent d'être présentés mettent en avant les limites du modèle.



(a) Evolution de la couleur entre la direction spéculaire et le diffus lointain correspondant aux spectres mesurés de la figure 6.6



(b) Evolution de la couleur entre la direction spéculaire et le diffus lointain correspondant aux spectres simulés de la figure 6.6

FIG. 6.7 – Comparaison des évolutions de couleur

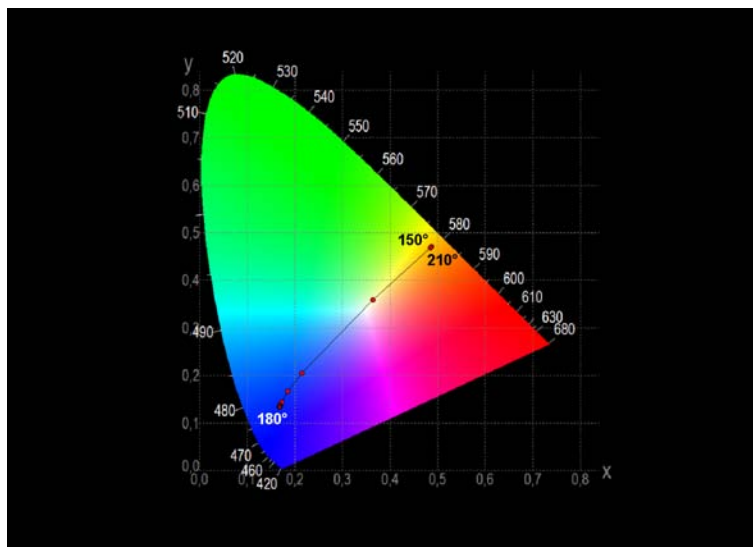


FIG. 6.8 – Evolution de la couleur entre la direction spéculaire et le diffus lointain correspondant aux spectres simulés pour des directions symétriques par rapport au plan d'incidence avec $\theta_r = 45^\circ$ et ϕ_r variant de 150° à 210°

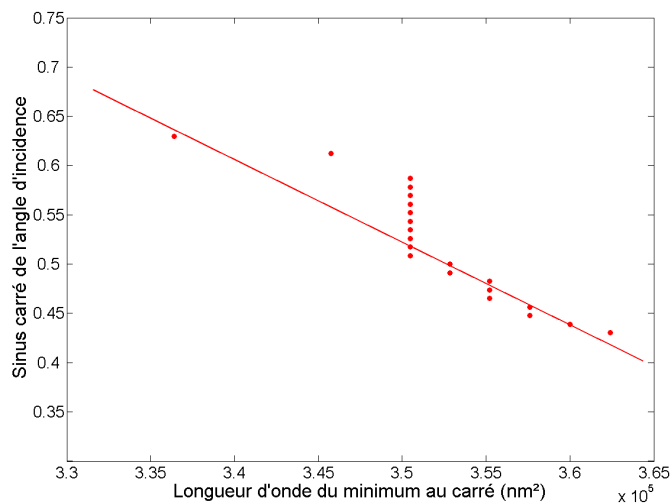


FIG. 6.9 – Evolution de la longueur d'onde du minimum situé aux alentours de 600 nm en fonction de l'angle de réflexion pour les spectres de la figure 6.6

6.2 Les limites du modèle

6.2.1 La discrétisation de l'espace

Nous allons revenir ici sur le problème de la discrétisation de l'espace pour le calcul de la composante cohérente. Dans la partie 5.1.4, nous avons présenté des simulations illustrant la convergence des spectres simulés lorsque le pas de discrétisation diminue. Cependant, une réflexion plus approfondie sur cette question révèle que les effets liés à la discrétisation de l'espace sont plus subtils.

Pour le calcul de la composante cohérente, la discrétisation de l'espace entraîne le fait que l'énergie diffusée par la surface rugueuse est répartie sous forme de canaux. L'énergie de chaque canal est alors attribuée à la propagation d'un champ réfléchi, selon la direction centrale du canal, de manière cohérente.

La discrétisation qui a été utilisée est une discrétisation à pas angulaire constant. Ainsi, plus le pas diminue, plus le nombre de directions prises en compte augmente. Quel est alors l'impact de cette augmentation du nombre de directions sur le résultat ?

Le phénomène d'interférence correspond à la superposition des champs électriques réfléchis dans une même direction. Cette superposition est fonction de la différence de phase entre les différents champs considérés. Plus le pas de discrétisation est faible, plus le nombre de champs électriques se superposant est élevé. Or, ces champs sont tous légèrement déphasés les uns par rapport aux autres, ce déphasage étant de moins en moins important lorsque le pas de discrétisation augmente.

Ainsi, l'augmentation du nombre de champs électriques pris en compte conduit à la réduction de l'écart d'intensité entre les minima et les maxima d'interférence. Au final, la superposition de champs électriques tous légèrement déphasés les uns par rapport aux autres doit donc conduire à une disparition des minima et des maxima d'interférence. Ce phénomène est présenté sur la figure 6.10 où l'on retrouve des spectres simulés dans la direction spéculaire pour un angle de 48° pour une couche d'indice optique $n_t = 2$ de 200 nm d'épaisseur dans l'air pour des pas de discrétisation différents.

La figure 6.10 confirme que lorsque le pas de discrétisation diminue, le spectre simulé tend vers celui obtenu pour le matériau massif, sans phénomène d'interférence (dans ce cas un coefficient de réflexion d'environ 11% quelle que soit la longueur d'onde). Pourquoi le phénomène est-il moins marqué sur la figure 5.20, page 163 ?

Contrairement à la structure modélisée pour simuler les spectres de la figure 6.10, la structure utilisée pour obtenir les spectres de la figure 5.20 contient des

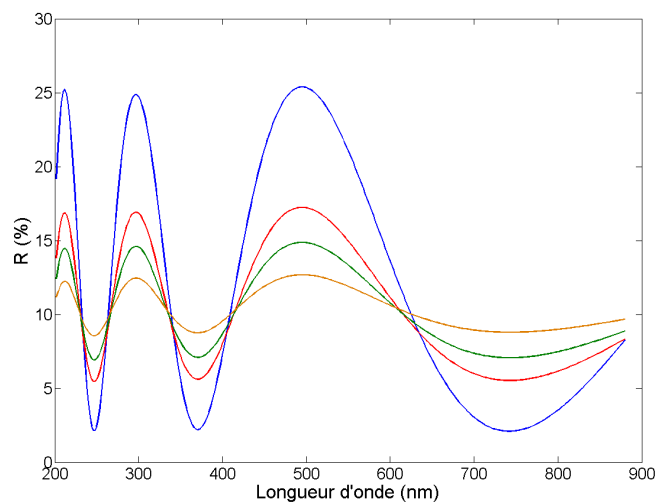


FIG. 6.10 – Evolution des spectres de réflexion en fonction du pas de discrétisation pour une structure non-absorbante (bleu : 6° , rouge : 3° , vert : 2° et orange : 1°)

couches absorbantes. Suite aux allers-retours de la lumière dans la couche absorbante, l'énergie qui se propage dans le milieu décroît rapidement et seuls les champs électriques associés aux premiers rayons réfléchis vont jouer un rôle dans la superposition. Ainsi le phénomène de tassement des spectres se fait-il moins sentir dans le cas de structures ayant des couches absorbantes.

De plus, le pas de discrétisation influençant clairement le résultat du calcul des phénomènes d'interférence, on est amené à penser qu'il a aussi un rôle à jouer dans l'évolution des minima d'interférence.

Une solution à ce problème pourrait consister à modifier la méthode de discrétisation. Il pourrait être fait appel à une discrétisation de Gauss.

Une autre solution revient à passer d'une discrétisation à pas angulaire constant à une discrétisation à angle solide constant. Le nombre de directions prises en compte serait alors constant quelque soit la direction de réflexion considérée et le découpage pourrait se faire de manière centrée autour de la direction de réflexion spéculaire.

Néanmoins, il faut bien garder à l'esprit ce qu'une telle discrétisation veut dire en ce qui concerne les calculs à réaliser :

- une nouvelle discrétisation de l'espace doit être réalisée pour chaque direction de réflexion selon laquelle on calcule un spectre de réflexion ;
- le calcul des angles solides en transmission, qui dépend du découpage réalisé dans le demi-espace de réflexion, devient autrement plus compliqué.

Dans le modèle présenté ici, l'intérêt du découpage à pas angulaire constant permet de réaliser le calcul des spectres dans toutes les directions en même temps à l'aide d'un seul découpage et autorise un calcul relativement simple des angles solides en réflexion et en transmission.

La manière de discrétiser l'espace est donc un point important sur lequel plus de travaux sont nécessaires.

6.2.2 Les différences d'intensité

Une des principales différences entre les simulations et les mesures concerne l'intensité des spectres. L'intensité des spectres mesurés décroît rapidement lorsque l'on s'éloigne de la direction spéculaire, ce qui n'est pas le cas pour les spectres simulés.

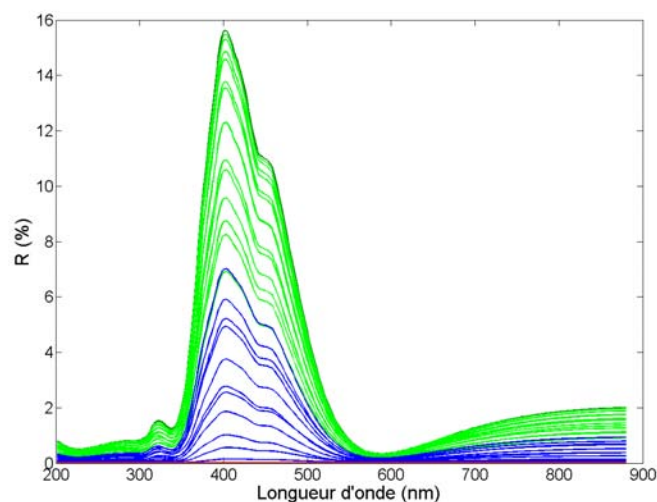


FIG. 6.11 – Spectres simulés à partir de la structure définie dans le tableau 6.3 dans différentes directions de réflexion avec un angle d'incidence de 45° sauf pour les paramètres de rugosité : $\sigma = 500$ nm et $\tau = 7000$ nm

La première idée que l'on peut avoir consiste alors à augmenter la rugosité de surface. Cependant, les simulations réalisées pour différentes rugosités comme par exemple celle présentée par la figure 6.11, ne permettent pas de résoudre ce problème.

Il faut donc s'interroger sur les hypothèses utilisées pour construire le modèle.

L'hypothèse essentielle du modèle consiste à considérer que la surface rugueuse réfléchit et transmet l'intégralité de la lumière de manière cohérente selon un cer-

tain nombre de directions. Or il est plus raisonnable de penser que seule une partie de la lumière va être réfléchi de manière cohérente.

Une autre hypothèse consiste alors à considérer que seule une fraction de la lumière réfléchi dans une direction donnée l'est de manière cohérente et participe donc aux effets d'interférence. Il est aussi raisonnable de penser que plus la direction de réflexion considérée est éloignée de la direction de réflexion spéculaire, moins le champ électrique sera réfléchi de manière cohérente.

Cette nouvelle hypothèse peut être prise en compte de manière phénoménologique en pondérant les coefficients de réflexion et de transmission (équations 5.63 à 5.66) avec un facteur $P(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$, compris entre 1 pour la direction de réflexion spéculaire et 0 lorsque l'on se place dans le diffus lointain.

Une décroissance exponentielle a été choisie pour ce facteur qui s'écrit alors :

$$P(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = 2 - e^{\zeta \theta_{dif}} \quad (6.1)$$

où :

$$\zeta = \frac{\ln 2}{\theta_{dif_{lim}}} \quad (6.2)$$

θ_{dif} est l'angle entre la direction de réflexion spéculaire et la direction de réflexion considérée (θ_r, ϕ_r) . $\theta_{dif_{lim}}$ prend pour valeur l'ouverture angulaire du cône qui comprend les directions incluses dans le calcul de la composante cohérente du spectre.

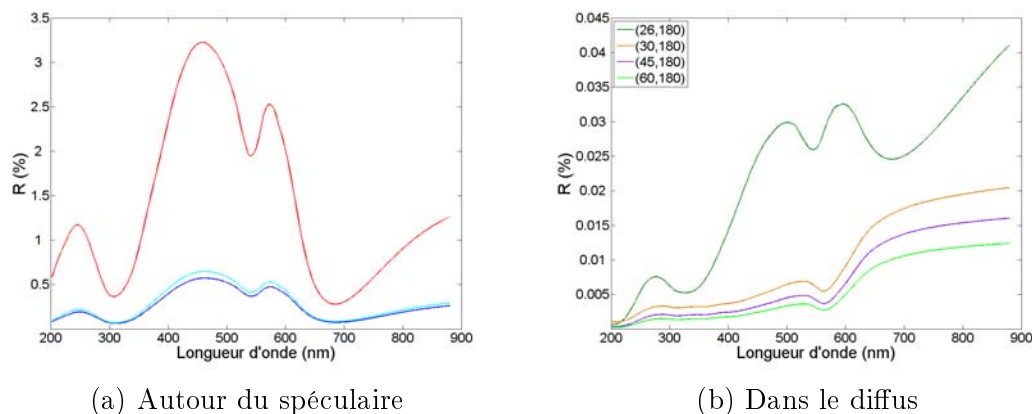


FIG. 6.12 – Spectres simulés à partir de la structure définie dans le tableau 6.1 pour différentes directions de réflexion et pour un angle d'incidence de 20° en pondérant les coefficients de réflexion et de transmission à l'interface rugueuse par le facteur $P(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$

La figure 6.12 illustre l'effet que l'application de cette pondération produit sur les spectres simulés présentés par la figure 6.2(b). L'allure des spectres n'est pas modifiée mais leur intensité diminue. Elle devient alors comparable à celle des spectres mesurés.

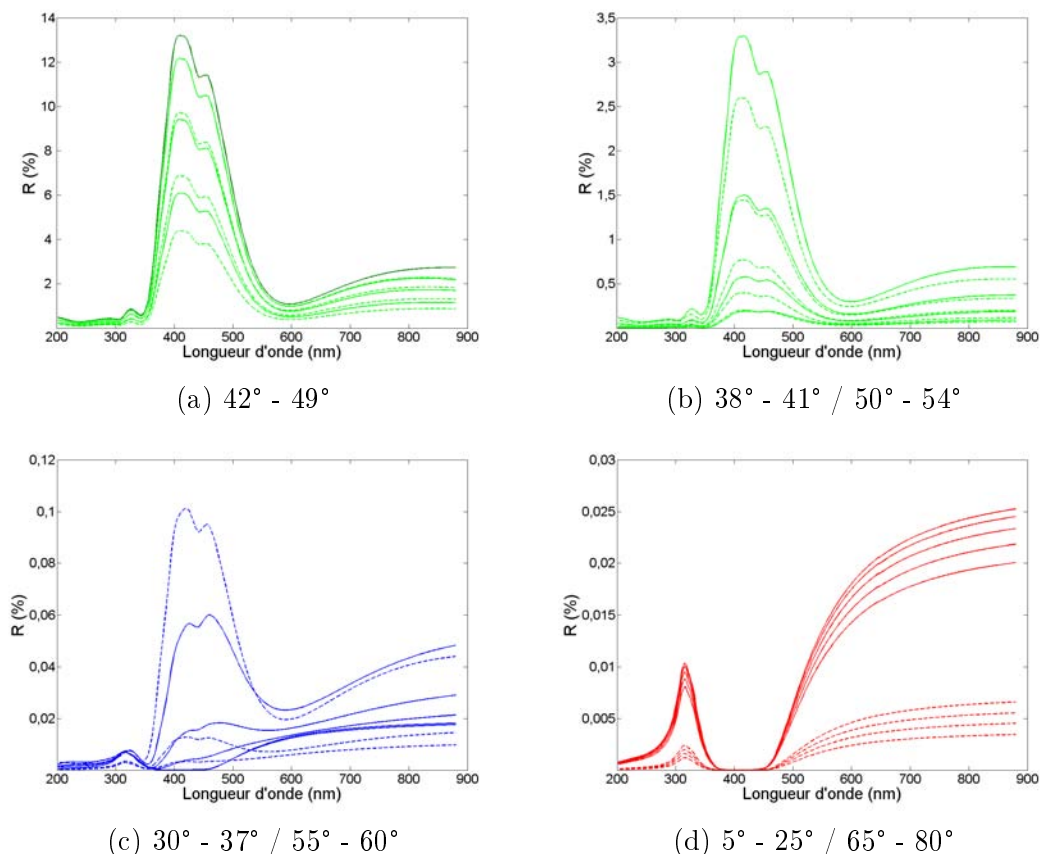


FIG. 6.13 – Spectres simulés à partir de la structure définie dans le tableau 6.3 (sauf pour l'indice de la couche 1 qui prend la valeur 1.5) dans différentes directions de réflexion avec un angle d'incidence de 45° en pondérant les coefficients de réflexion et de transmission à l'interface rugueuse par le facteur $P(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$

Afin d'obtenir des spectres comparables à ceux mesurés sur l'échantillon 1583-1897, l'indice de la couche 1 dans la structure définie dans le tableau 6.3 est supérieur à celui de la matrice de la couche qui contient les particules et cela paraît difficilement justifiable en étudiant la composition. Par ailleurs, l'introduction du facteur P induit une diminution de l'intensité des spectres. Or, nous avons constaté que l'intensité du spectre simulé dans la direction spéculaire correspondait à celle du spectre mesuré. Pour maintenir l'intensité de ce spectre constante

malgré l'introduction du facteur P , il faut modifier l'indice de la couche supérieure de la structure en le ramenant à 1.5. La structure alors définie présente plus de cohérence avec ce qui est attendu.

Ainsi, la figure 6.13 présente les spectres simulés suite à l'introduction du facteur P et à la légère modification de structure. Une nouvelle fois, l'allure des spectres n'est pas modifiée mais l'intensité tend à se rapprocher de celle des spectres mesurés.

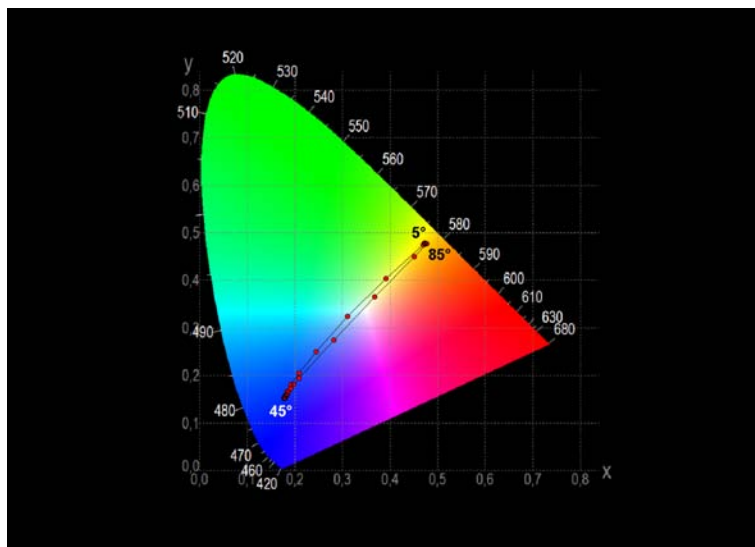


FIG. 6.14 – Evolution de la longueur d'onde du minimum situé aux alentours de 600 nm en fonction de l'angle de réflexion pour les spectres de la figure 6.13

Cette modification de l'intensité entraîne une modification dans les résultats colorimétriques (figure 6.14). L'évolution de la couleur obtenue à partir de ces nouvelles simulations est plus graduelle et correspond de manière plus satisfaisante à ce qui est observé.

L'application du facteur P permet d'améliorer, de manière phénoménologique, les résultats obtenus. Cependant, la nécessité de ce facteur illustre une nouvelle fois les limites du modèle et la prise en compte non-globale des phénomènes en jeu.

6.3 Conclusion

Le phénomène que nous avons essayé de modéliser peut relever de ces anomalies dont parle Thomas Khun. La présence de phénomènes interférentiels de type couche mince en dehors de la direction spéculaire surprend.

Pour modéliser les phénomènes d'interférence de type couche mince, il est courant de se baser sur le concept de rayon comme cela a été fait dans ce travail. Seulement, dans le cas d'une interface plane, toute l'énergie est réfléchié selon la direction de réflexion spéculaire. Dans le cas qui nous occupe ici, l'énergie est diffusée dans toutes les directions par la surface rugueuse. Nous avons donc discrétisé l'espace en considérant que l'énergie réfléchié autour d'une direction donnée découle de la propagation, dans cette direction, d'un champ électromagnétique ayant été réfléchi par la surface de manière cohérente.

Les résultats des simulations ont montré que le modèle permettait de reproduire de manière correcte les effets observés. Cependant, en analysant ces résultats dans le détail, il est possible de constater les limites du modèle.

Chacun des phénomènes pris en compte dans le modèle — diffusion de surface, diffusion de volume, interférence, plasmons de surface — a été largement étudié et peut être décrit dans un cadre et des représentations qui lui sont propres. Le travail présenté ici illustre ainsi la difficulté de mélanger dans un même modèle des phénomènes qui sont conceptualisés de manière différentes.

La détermination des propriétés optiques d'un système présentant cette complexité implique d'intégrer, dans un concept unique, tous les phénomènes de manière globale et simultanée, ce que la fragmentation des représentations rend très difficile.

Le modèle développé dans ce travail propose une réponse au défi de cette complexité. L'essentiel réside dans le fait que les différents phénomènes jouant un rôle dans les propriétés colorimétriques des céramiques lustrées ont été bien identifiés, même si leur intégration dans un même modèle pose les limites qui viennent d'être évoquées.

Chapitre 7

Une étude colorimétrique des lustres

La chance ne sourit qu'aux esprits bien préparés.

LOUIS PASTEUR

Dans ce dernier chapitre, nous allons faire un triple bilan sur les propriétés colorimétriques des lustres. Le premier concerne l'analyse des couleurs exhibées par les céramiques lustrées et leurs évolutions au cours du temps et des différentes productions à partir de l'étude de plus de 100 tessons. Le second permettra, après tout le travail réalisé dans les chapitres précédents, de faire le point sur l'ensemble des paramètres qui influencent les effets colorés observés. Enfin, le troisième bilan utilisera les conclusions des deux précédents afin de mettre en avant l'incroyable savoir-faire des potiers qui ont façonné ces objets.

7.1 Les échantillons analysés

Les 103 échantillons analysés proviennent des collections du Musée du Louvre, de celles du Victoria and Albert Museum de Londres et de celles de la ville de Gubbio en Italie. Ils sont présentés de manière détaillée dans l'annexe A.

L'ensemble des échantillons permet de couvrir la production des principaux centres de fabrication de lustres au cours du temps. Sont ainsi représentées les productions de :

- l'Irak des origines, IX^e - X^e siècle : 13 échantillons ;
- Suse, une production sous le califat abbasside contemporaine de la précédente, IX^e - X^e siècle : 22 échantillons ;
- Fustat en Egypte, X^e - XII^e siècle : 24 échantillons ;
- Kashan en Iran, productions pré-mongoles et mongoles, XII^e - XIV^e siècle : 6 et 7 échantillons ;

- l’Espagne et ses différents centres, XIII^e - XV^e siècle : 18 échantillons ;
- l’Italie de la Renaissance, XV^e - XVI^e siècle avec Deruta : 5 échantillons et Gubbio : 2 échantillons ;

ainsi que six échantillons sans localisation ni datation précise.

Un échantillon donné peut présenter plusieurs couleurs différentes. Les mesures peuvent donc avoir lieu sur plusieurs endroits et, au final, les résultats présentés dans ce chapitre ont été acquis sur plus de 220 zones de mesure différents.

Le nombre important de mesures réalisées ainsi que la variété de provenance des échantillons nous permet d’obtenir une vue d’ensemble sur la production de céramiques lustrées du Moyen-Age à la Renaissance.

7.2 Mesures de couleurs

7.2.1 La couleur dans le diffus lointain

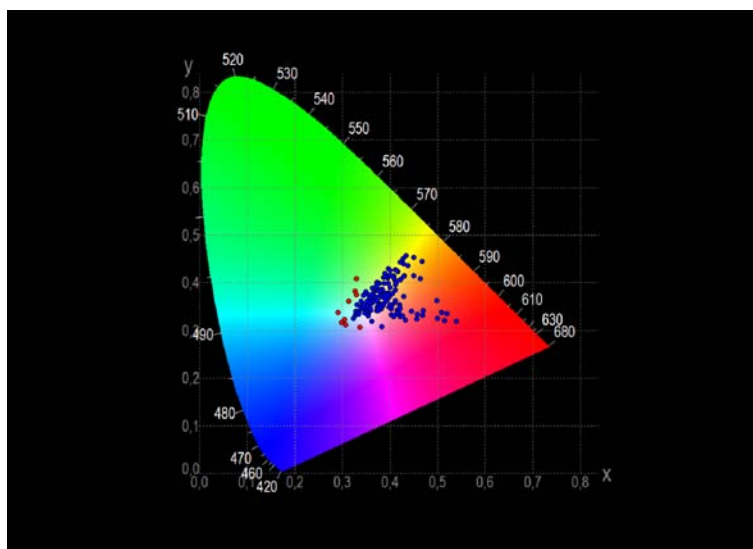


FIG. 7.1 – Ensemble des couleurs mesurées sur les échantillons dans le diffus lointain

La figure 7.1 illustre l’ensemble des couleurs mesurées sur les échantillons en diffus lointain. La première observation que l’on peut faire sur cette figure est que la couleur des lustres en diffus lointain reste cantonnée à une gamme très restreinte de teintes : presque tous les échantillons analysés présentent une coloration qui varie entre le jaune, l’orange et le rouge.

Les rares points que l'on retrouve hors de ce domaine de teintes (points rouges sur la figure 7.1) proviennent de mesures réalisées sur des zones où la couche de lustre est déposée sur une glaçure non pas blanche mais bleue ou verte. Ceci constitue un exemple de l'influence de la coloration de la glaçure sur le résultat final.

Après ce qui a été présenté dans les chapitres précédents, il est facile de comprendre pourquoi la couleur en diffus lointain se restreint aux teintes jaunes, orangées et rouges. La lumière réfléchiée par l'échantillon en diffus lointain provient de la réflexion de la lumière sur le fond diffusant. Sur son trajet, la lumière est absorbée via le phénomène de résonance avec les plasmon de surface.

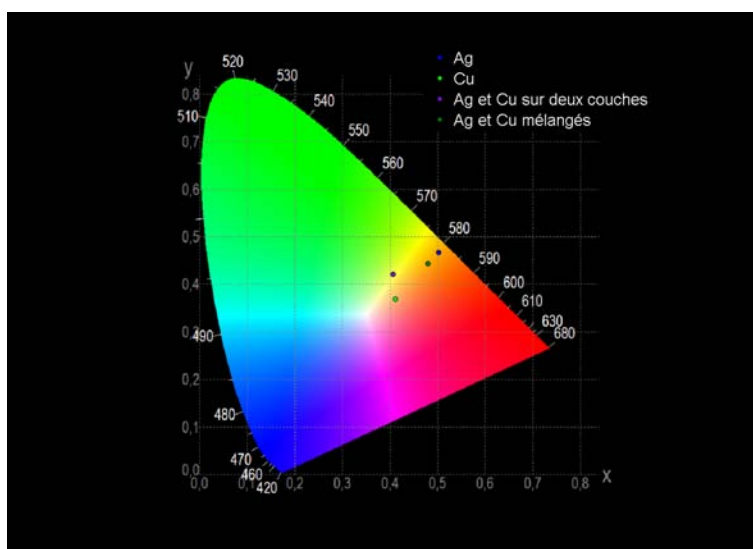


FIG. 7.2 – Couleurs obtenues à partir des spectres de réflexion dans le diffus lointain pour des structures contenant soit des particules d'argent, soit des particules de cuivre, soit un mélange argent-cuivre dans des couches séparées ou dans une même couche. La fraction volumique totale de métal est de 10%.

L'utilisation de seulement deux métaux — le cuivre et l'argent — répartis sous forme de nanoparticules dans une matrice dont l'indice est environ celui du verre avec une concentration volumique inférieure à 20% ne peut provoquer, par absorption plasmon, que des colorations comprises entre le jaune et le rouge (figure 7.2).

Ainsi, la couleur produite dans le diffus lointain est directement corrélée au type de métal utilisé, tant que la glaçure sur laquelle ce dernier est déposé n'est pas colorée.

7.2.2 La couleur dans la direction spéculaire

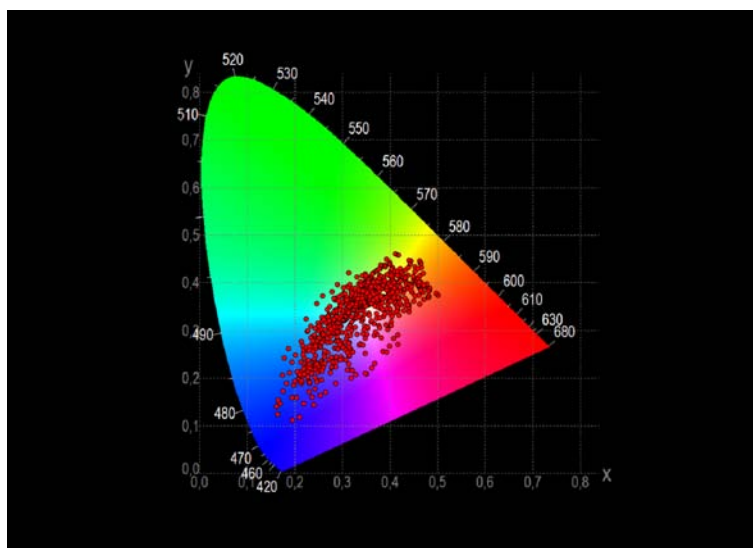


FIG. 7.3 – Ensemble des couleurs mesurées dans la direction spéculaire sur tous les échantillons

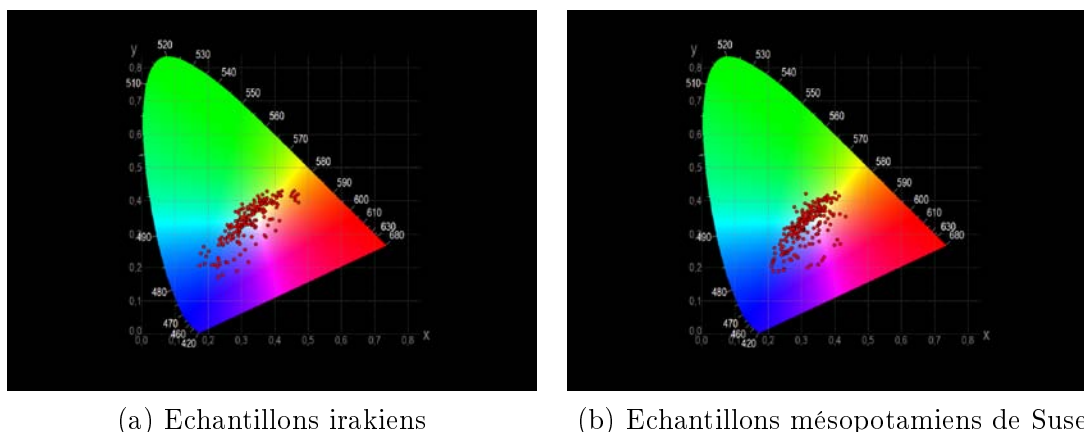
La figure¹ 7.3 est sans doute l'une des plus importantes de cet ouvrage. Elle constitue un bilan colorimétrique de toutes les mesures réalisées sur l'ensemble des échantillons dans la direction spéculaire.

Si la couleur dans le diffus lointain, qui dépend uniquement du type de métal présent dans les couches de lustre sous forme de nanoparticules, entraîne une gamme restreinte de teintes observées, les phénomènes d'interférence ayant lieu dans la direction spéculaire permettent d'obtenir, via les structures qui en sont la cause, une palette de couleurs extrêmement riche.

Loin de ce que laisse sous-entendre la littérature sur le sujet, la figure 7.3 illustre de manière frappante que **toutes les teintes possibles** ont été obtenues au fil du temps par les céramistes pour ce qui est de la couleur du « reflet métallique ». Le nombre de points localisés au niveau des teintes jaune-doré ou rouge-rubis demeure même relativement peu élevé par rapport à l'imposante représentation des teintes bleues.

Il est maintenant possible d'étudier séparément les échantillons provenant des différentes productions afin de pouvoir déceler d'éventuelles évolutions chromatiques.

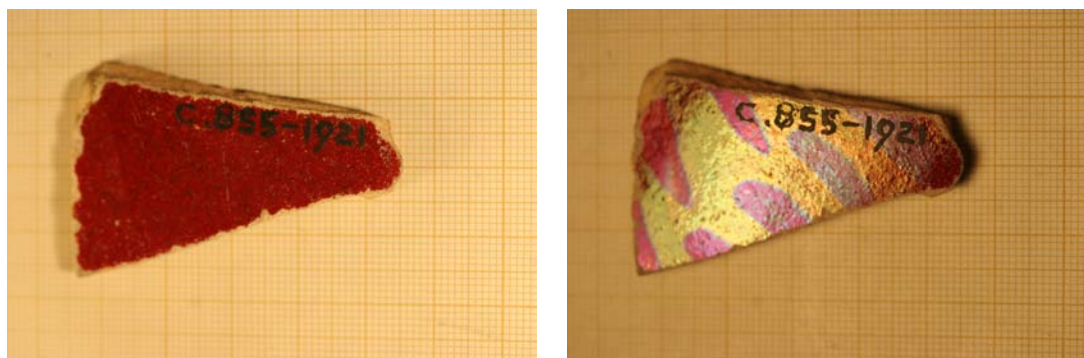
¹Pour chaque zone de mesure, des spectres sont acquis dans la direction spéculaire pour quatre angles (20°, 30°, 45° et 60°). Il y a donc sur les graphes de colorimétrie de cette section quatre points par zone de mesure sur les échantillons.



(a) Echantillons irakiens

(b) Echantillons mésopotamiens de Suse

FIG. 7.4 – Ensemble des couleurs mesurées dans la direction spéculaire sur les échantillons



(a) En diffus

(b) En spéculaire

FIG. 7.5 – Images de l'échantillon C855-1921

Les premières productions, irakienne et mésopotamienne (figure 7.4), sont marquée par des réflexions dans la direction spéculaire qui peuvent prendre toutes les teintes. Aucune coloration ne semble privilégiée.

Au-delà du fait que différents échantillons puissent présenter des teintes différentes, il est très fréquent qu'un même échantillon laisse apparaître dans la direction spéculaire des zones lustrées de couleurs différentes (figure 7.5).

Certains échantillons sont, sur ce point, très surprenants. Alors qu'ils présentent une couleur unie quand on les observe en diffus, ils laissent apparaître, dans la direction spéculaire, des zones de couleurs différentes révélant des motifs qui ne se voient que dans cette direction (figure 7.5).

En ce qui concerne les métaux utilisés dans ces deux productions, il n'y a pas de prédominance. Certains échantillons présentent des zones lustrées à l'argent et

d'autres zones au cuivre. L'utilisation simultanée des deux métaux sur une même zone est possible.

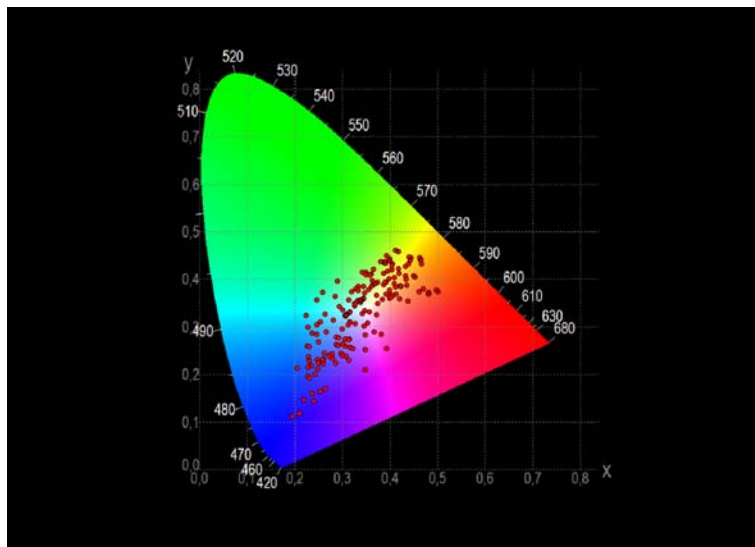


FIG. 7.6 – Ensemble des couleurs mesurées dans la direction spéculaire sur les échantillons égyptiens

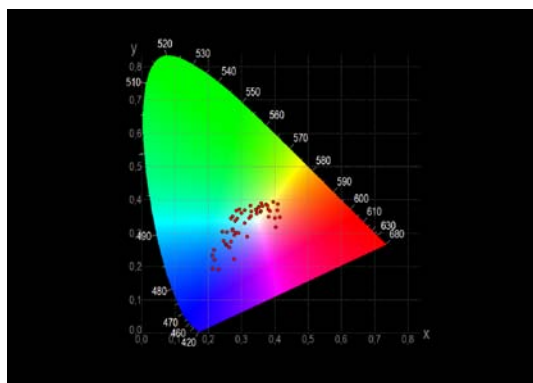
Les échantillons provenant d'Égypte sont aussi marqués par une importante polychromie de la réflexion spéculaire (figure 7.6). Cependant, un échantillon donné ne présente plus généralement qu'une seule couleur.

On peut aussi noter que la fraction d'échantillons prenant une teinte jaune ou orangée est plus importante que dans les deux productions évoquées précédemment.

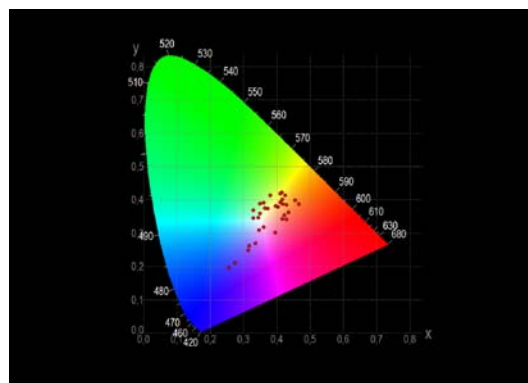
Dans cette production, l'utilisation simultanée de cuivre et d'argent n'est pas évidente. L'utilisation de l'argent est bien marquée par rapport à d'autres productions plus tardives.

Entre les deux productions iraniennes présentées sur la figure 7.7, on constate une légère évolution. La production la plus ancienne présente une large polychromie alors que la production mongole qui lui succède semble dominée par les teintes jaune-orangées.

Dans ces deux productions, c'est l'utilisation du cuivre qui semble dominer. Dans la période pré-mongole toutefois, les concentrations volumiques de cuivre semblent être, d'après l'étude des spectres, relativement faibles par rapport à celles des échantillons de la période mongole.



(a) Echantillons de production pré-mongole



(b) Echantillons de production mongole

FIG. 7.7 – Ensemble des couleurs mesurées dans la direction spéculaire sur les échantillons iraniens

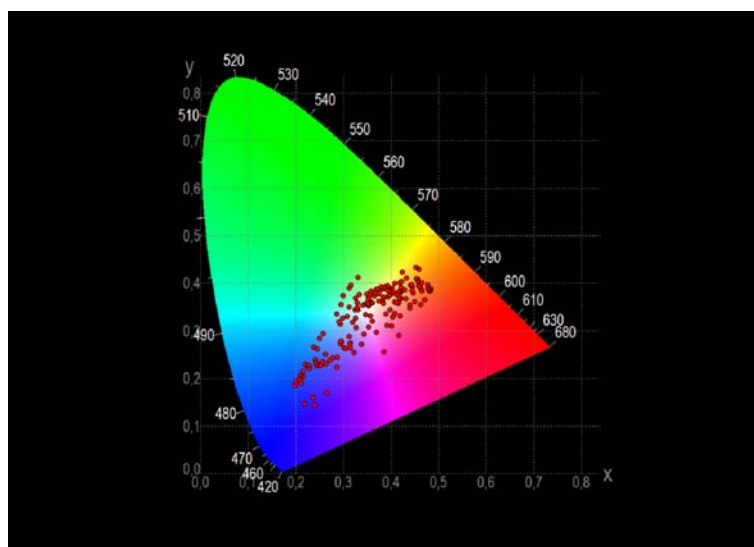
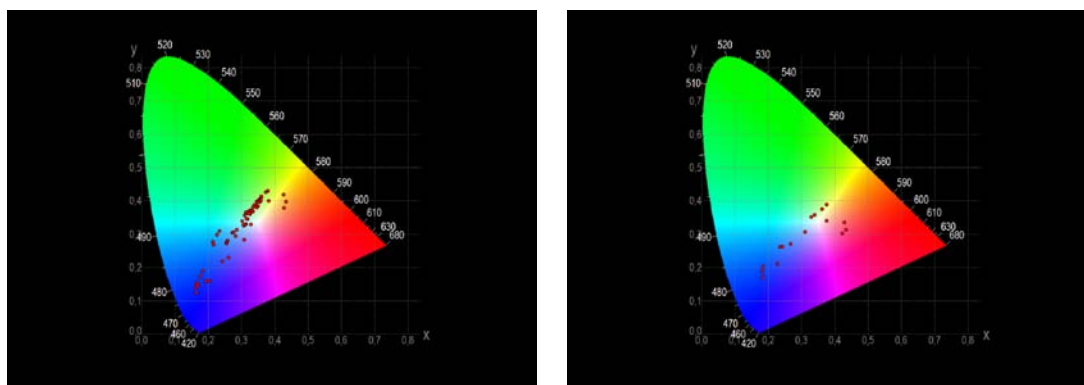


FIG. 7.8 – Ensemble des couleurs mesurées dans la direction spéculaire sur les échantillons espagnols

La production espagnole s'organise autour de deux teintes principales (figure 7.8). Elle est marquée par une fraction très importante d'échantillons présentant une teinte jaune, orangée ou rouge. La seconde teinte largement représentée est le bleu.

Pour tous les échantillons de la production espagnole étudiés, le métal utilisé semble être de manière quasi-exclusive le cuivre.



(a) Echantillons italiens de Deruta

(b) Echantillons italiens de Gubbio

FIG. 7.9 – Ensemble des couleurs mesurées dans la direction spéculaire sur les échantillons

Peu d'échantillons des productions italiennes ont été étudiés dans ce travail (figure 7.9). Il est donc difficile d'avancer des conclusions, surtout pour la production eugubine. La production de Deruta est marquée par la production de deux teintes : le bleu et le jaune-verdâtre et par l'utilisation exclusive de l'argent. Un des deux échantillons de Gubbio illustre l'utilisation de deux mélanges lustrants : l'un au cuivre et l'autre à l'argent.

Conclusion

Le premier bilan qui peut être fait, suite à l'analyse colorimétrique de tous les échantillons, concerne la différence entre la palette de couleurs obtenues en diffus lointain et en spéculaire. Alors que la couleur des lustres est restreinte dans le diffus lointain, les effets colorés obtenus dans la direction spéculaire, et donc pour ce qui est couramment appelé le « reflet métallique », présentent une polychromie qui balaie toutes les teintes possibles.

Une comparaison entre les figures 7.1 et 7.3 montre par ailleurs une nouvelle fois qu'il n'y a pas de corrélation directe entre la couleur observée en diffus et la couleur observée en direction spéculaire étant donné que toutes les couleurs peuvent être produites en direction spéculaire.

Ainsi bien que dans le diffus lointain, comme cela a été dit, la couleur peut être directement corrélée à la présence de l'un ou l'autre des deux métaux utilisés, ce n'est absolument pas le cas pour la couleur dans la direction spéculaire car c'est principalement la structure qui va gouverner les effets colorés observés dans cette direction.

L'étude colorimétrique des différentes productions montre par ailleurs que même si certaines couleurs semblent parfois privilégiées c'est la polychromie qui règne. Qu'en est-il alors de ce qui est communément admis, à savoir la quête permanente des céramistes pour obtenir les effets dorés ou cuivrés ?

Pour comprendre ce que cette quête implique au niveau technique, nous allons d'abord faire un bilan des paramètres qui jouent un rôle sur les effets colorés.

7.3 Le bilan sur les paramètres

Les effets colorés observés vont dépendre de la composition et de la structure des couches de lustre. Suite aux modèles développés dans les chapitres précédents, il est possible de lister un certain nombre de paramètres qui influencent la couleur des céramiques lustrées.

En ce qui concerne la couleur observée dans le diffus, on répertorie :

- le type de métal utilisé ;
- la fraction volumique de métal ;
- la taille des particules ;
- la nature de la matrice.

Pour ce qui est de l'effet coloré dans la direction spéculaire, il faut composer avec :

- le nombre de couches ;
- l'indice optique des couches et donc leur composition qui reprend les paramètres listés pour le diffus lorsque la couche contient des particules ;
- l'épaisseur des couches.

Pour pouvoir apprécier pleinement la compétence des céramistes qui ont produit les lustres, il faut bien avoir à l'esprit que nous possédons aujourd'hui ce maillon essentiel pour la compréhension des effets colorés qu'est la structure.

Les potiers n'avaient pas conscience de fabriquer une couche nanostructurée. Les seuls paramètres qu'ils pouvaient maîtriser étaient ceux relatifs à la cuisson (température, atmosphère réductrice, durée de la réduction...) ou à la préparation de la mixture lustrante et de la glaçure. Ils ne pouvaient ensuite que constater visuellement le résultat de la cuisson.

Nous savons aujourd'hui qu'en fonction des recettes utilisées et des paramètres de la cuisson, les potiers créaient à la surface de la céramique une structure dont les paramètres sont ceux listés ci-dessus.

A l'heure actuelle, il est relativement simple d'obtenir des structures similaires avec un équipement souvent lourd (bâtis sous vide, faisceaux d'ions, bains ioniques, lasers...). Il est aussi possible, via ces techniques, de maîtriser avec plus ou moins de succès les différents paramètres évoqués pour la structure (taille des particules, fraction volumique de métal ou épaisseur des couches).

Qu'en était-il au Moyen-Age ? Comment la technique a-t-elle évolué et jusqu'à quel degré de maîtrise sont parvenus les céramistes d'alors ?

7.4 Le savoir-faire

7.4.1 Les origines

Le plus frappant dans l'histoire du lustre, c'est qu'il semble que la technique soit maîtrisée dès le début de la production.

L'idée à la base de la fabrication des lustres est peut être héritée des pratiques des verriers mais implique tout de même un certain esprit d'innovation. Le procédé de fabrication ne se résume pas à une modification ponctuelle mais à l'ajout d'étapes supplémentaires par rapport à la fabrication de céramiques classiques. Pour transformer une céramique en lustre, il faut réaliser un mélange lustrant, le déposer sur la céramique et réaliser une cuisson supplémentaire, qui plus est, en atmosphère réductrice.

Gardons bien à l'esprit que, dans des termes actuels, cela revient à mettre en place des réactions physico-chimiques impliquant des échanges ioniques puis la réduction des ions métalliques et enfin la précipitation du métal de telle sorte que les nanoparticules créées forment une couche de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.

On peut imaginer que la production de lustres arrive de manière accidentelle. Cependant, étant donnée la difficulté du processus, la capacité immédiate à reproduire le procédé de manière si efficace implique que les potiers irakiens de la fin du VIII^e siècle possédaient déjà une très grande maîtrise technique à la fois dans la préparation et dans la cuisson des céramiques.

Si les compétences techniques étaient présentes, la complexité des phénomènes en jeu par rapport aux connaissances de l'époque ne permettait pas d'interpréter ce qui se produisait. Seule la magie était à même d'expliquer les phénomènes. Les potiers devaient avoir l'impression dans une certaine mesure de transformer de la terre en or.

Cependant, et malgré ces débuts prometteurs, la maîtrise complète de la technique du lustre allait prendre plusieurs siècles.

7.4.2 Les premières productions

Les productions les plus anciennes font état d'une importante polychromie des effets obtenus dans la direction spéculaire. Suite à tout ce qui vient d'être évoqué, cette polychromie s'explique par deux raisons : l'une délibérée, l'autre fortuite.

L'utilisation de différents mélanges lustrants sur une même céramique traduit l'intentionnalité de la production de plusieurs effets. C'est le cas par exemple sur les échantillons C855-1921 (figure 7.5) et 1583-1897 (figure 4.8, page 111). Dans le premier cas, le fond et les bandes sont réalisées avec des mélanges différents. Dans le second, sur la photographie de l'échantillon en diffus, les tâches rouges sont obtenues à l'aide d'un mélange à base de cuivre alors que les tâches jaunâtres sont réalisées à l'aide d'un mélange contenant de l'argent.

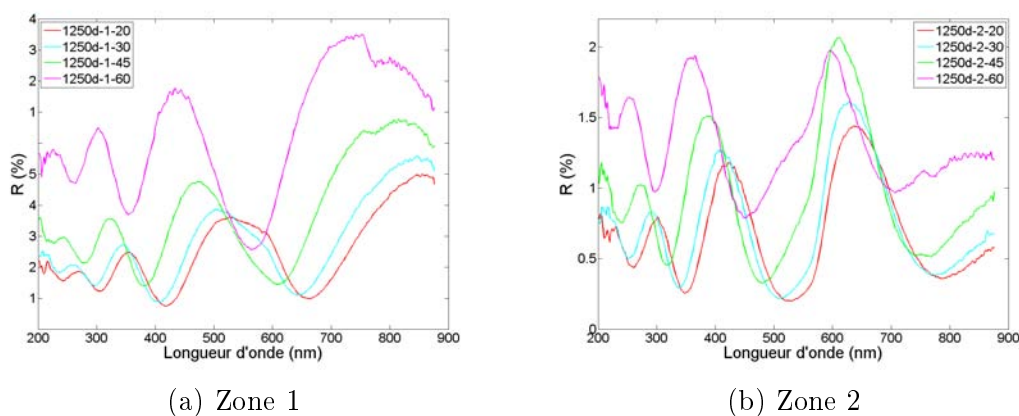


FIG. 7.10 – Spectres mesurés dans la direction spéculaire sur l'échantillon MAOS 1250d sur différentes zones (figure 2.23) et pour différents angles

La seconde cause de la polychromie est sans doute liée à une maîtrise incomplète des paramètres de la cuisson et plus particulièrement de la réduction. L'échantillon MAOS 1250 (figure 2.23, page 58) illustre ce phénomène. Sur cet échantillon, les bandes rouges visibles en diffus sont certainement réalisées avec le même mélange lustrant. Pourtant, dans la direction spéculaire, plusieurs couleurs apparaissent : bleu, vert, orange ou encore violet. Cela signifie que, localement, la structure est légèrement différente et que cela n'est pas dû à l'utilisation de composants différents mais bien à des variations locale lors de la cuisson. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche — ou des couches — ou la fraction volumique de métal dans la couche — et donc son indice — doivent être légèrement différentes d'une zone à une autre.

Les minima d'interférence dans les spectres sont donc décalés et la couleur change d'une zone à une autre (figure 7.10).

Il est difficile d'assurer en tout point du four une température constante. Mais cela ne devait pas être la principale difficulté puisque les potiers disposaient dans ce domaine d'une longue expérience. Le problème ici est sans doute lié aux nouvelles étapes nécessaires à la fabrication du lustre et notamment à la cuisson en atmosphère réductrice. Cette atmosphère était créée par de la fumée qui circulait dans le four pendant la cuisson, comme illustré sur la figure 1.12(a). La nouvelle difficulté à laquelle les potiers ont dû faire face consistait à s'assurer que cette fumée se répartisse de manière homogène dans le four afin d'éviter les fluctuations dans l'intensité de la réduction. De telles fluctuations induisent des fluctuations dans la structure créée et donc dans les effets colorés produits.

Les fours de l'époque ne possèdent sans doute pas le design le plus approprié pour assurer une telle circulation de la fumée. L'amélioration de la technique impose donc une évolution dans la fabrication des fours.

Une autre illustration de ces lacunes dans la maîtrise de la cuisson en atmosphère réductrice est illustrée par les « débordements » de mélange lustrant, visibles par exemple sur l'échantillon MAOS 657d (figure 4.1(b), page 103). Sur cet échantillon, en diffus, on observe autour de la tâche rouge centrale une coloration rougeâtre très légère. Le mélange lustrant semble s'être étalé au fur et à mesure de la cuisson au-delà de l'emplacement sur lequel il a été déposé à l'origine. La réaction d'échange ionique, de réduction et de précipitation a eu lieu mais aucun effet d'iridescence ne se produit indiquant qu'aucune structure définie ne s'est créée dans cette zone. La couleur rouge atteste pourtant de la création de nanoparticules de cuivre.

Une première rupture technologique, prenant en compte les limitations qui viennent d'être évoquées, semble ensuite se dessiner entre ces premières productions et les suivantes.

7.4.3 Une évolution marquée

A partir des productions égyptiennes et iraniennes, on note quelques modifications dans les pratiques. La plus évidente est l'abandon de l'utilisation de plusieurs mélanges lustrants pour une même céramique.

Cette évolution, qui avait peut être déjà eu lieu à la fin des productions précédentes, montre que les potiers ont pris conscience de leur incapacité à maîtriser simultanément le résultat de plusieurs mélanges lustrants.

En effet, les potiers pouvaient être satisfaits de la production de couleurs très variées. Mais supposons que, parmi toutes les couleurs qu'ils obtenaient sur un

échantillon réalisé à l'aide de plusieurs mélanges, une couleur attire leur attention en particulier. Puisque les conditions de cuisson sont les mêmes pour tous les mélanges lustrants utilisés sur une céramique, celles permettant d'obtenir une coloration désirée avec un mélange lustrant donné ne sont pas forcément favorables à la production d'un bel effet avec les autres mélanges. Les autres colorations perdent alors de leur intérêt, voire même, nuisent au résultat final.

Ainsi, l'abandon de l'utilisation de plusieurs mélanges sur une même céramique traduit-il sans doute la volonté des potiers de maîtriser certaines couleurs en particulier. La motivation à réaliser cette évolution peut alors être conditionnée par une évolution des modes et des préférences formulées par les clients.



(a) Echantillon 936-35

(b) Echantillon 936-668

FIG. 7.11 – Photographies de lustres égyptiens présentant un reflet doré dans la direction spéculaire

Parmi les effets colorés qui ont pu entraîner cette évolution, on pense en priorité à l'effet doré qui devait être particulièrement apprécié. La production égyptienne procure par ailleurs des exemples de lustres aux effets dorés particulièrement réussis (figure 7.11).

Au-delà de cette évolution, les effets de variations chromatiques sur une même plage lustrée ou de débordements évoqués précédemment sont moins fréquents traduisant une amélioration de la technique et de la cuisson en atmosphère réductrice.

En ce qui concerne la composition, on note alors une évolution dans la préparation de la glaçure qui devient plus chargée en plomb. Le plomb semble avoir pour effet de limiter la migration du métal dans la glaçure. On comprend alors qu'il assure une précipitation des particules de telle sorte que la couche formée ne dépasse pas quelques centaines de nanomètres, assurant ainsi la présence d'interférence.

Suite à ce qui a été dit, la maîtrise d'une couleur passe d'abord par un excellent contrôle des conditions de cuisson et par une bonne connaissance des recettes

utilisées pour la glaçure et le mélange lustrant. Il faut être assuré que tous les paramètres en jeu soient reproductibles.

Une fois cela garanti, seule une très grande expérience et de nombreux essais de cuisson sont sans doute nécessaires afin d'arriver au résultat désiré et à sa reproductibilité. L'apprentissage de la technique du lustre demande donc un investissement sur le long terme qui exige l'acquisition d'un ensemble vaste de connaissances tacites.

Une difficulté supplémentaire vient s'ajouter à cette recherche des conditions de cuissons optimales en vue d'obtenir une couleur donnée. Cette difficulté est liée au fonctionnement du système visuel. Le phénomène de métamérisme implique que les distributions spectrales de la lumière réfléchiée par des structures différentes, et donc créées à partir de conditions de cuisson et des recettes différentes, peuvent provoquer la même sensation colorée. Ainsi, plusieurs structures peuvent entraîner le même effet coloré compliquant ainsi le travail de recherche des céramistes.

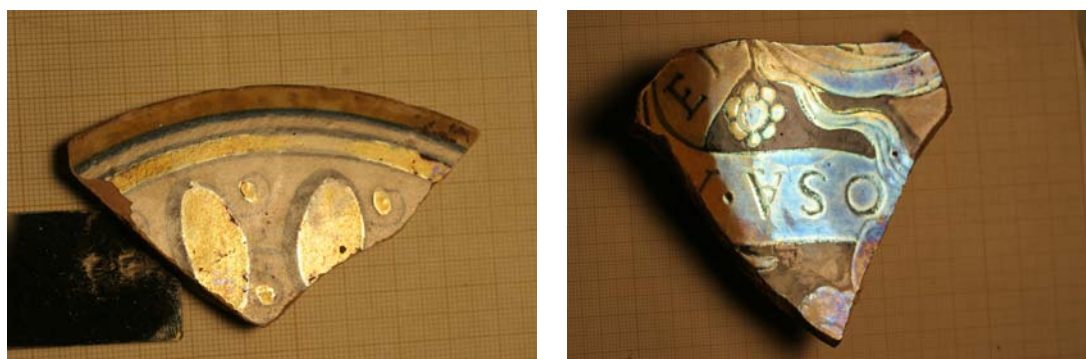
Une dernière amélioration pour parfaire la maîtrise d'une couleur consiste, de manière paradoxale, à limiter le phénomène d'iridescence lié aux effets d'interférence. En effet, c'est cet effet d'interférence qui donne naissance à la couleur vue dans la direction spéculaire. Mais, comme cela a été détaillé au chapitre 2, l'interférence induit des effets d'iridescence qui font varier la couleur observée dans la direction spéculaire en fonction de l'angle d'incidence de la lumière sur l'échantillon. Il faut donc s'assurer que l'effet d'iridescence est contenu dans une teinte afin que la couleur ne soit pas modifiée en fonction de l'angle sous lequel on observe l'objet. Cette exigence de robustesse de la couleur obtenue dans la direction spéculaire à différents angles pose de très fortes contraintes sur les structures acceptables.

Pourtant, il existe des échantillons montrant que les potiers ont parfois réussi à surmonter cette difficulté. Reste à savoir si cela était intentionnel ou non.

Si la période des productions initiales peut être désignée comme l'époque des essais ou de l'expérimentation, le XII^e siècle inaugure l'ère de la maturation de la technique du lustre. Elle est suivie d'une dernière phase, celle de la maîtrise complète.

7.4.4 Les productions récentes

La production espagnole est marquée par une utilisation quasi-exclusive de mélanges lustrant au cuivre. On peut noter une évolution au cours de la production qui semble favoriser progressivement les teintes rouge-orangées. Il est donc clairement envisageable que les potiers espagnols aient décidé de se spécialiser dans la production de reflets cuivrés.



(a) Echantillon C637-1917

(b) Echantillon C631-1917

FIG. 7.12 – Photographies de lustres de Deruta dans la direction spéculaire

A Deruta, en Italie, les mélanges lustrants sont réalisés uniquement à base d'argent. Il semble que l'effet doré soit recherché en priorité même si les reflets bleus sont souvent présents (figure 7.12) indiquant une maîtrise incomplète malgré le design des fours qui atteint alors un haut degré de spécialisation.



FIG. 7.13 – Photographie d'un plat signé Maestro Giorgio présentant simultanément les effets doré et rouge-rubis

La production de Gubbio est marquée par un retour à l'utilisation de plusieurs mélanges lustrant sur une même céramique, pratique qui avait quasiment disparue depuis le XII^e siècle, sans doute pour les raisons évoquées ci-dessus. Un mélange lustrant à base d'argent et un autre à base de cuivre qui lors de la cuisson donnent respectivement un effet doré et rouge-rubis sont utilisés. Le grand succès de Maes-

tro Giorgio serait alors d'avoir réussi à maîtriser, dans un unique processus de cuisson, la réalisation de l'effet doré et celui de l'effet rouge rubis (figure 7.13).

Ce sont ces dernières productions qui ont conduit à associer le reflet doré à la présence d'argent et le reflet rouge-rubis à la présence de cuivre. Cependant, même si cela est en grande partie le cas pour les échantillons des productions récentes, cette observation n'est absolument pas généralisable à l'ensemble de la production de céramiques lustrées. Un des meilleurs contre exemple est sans doute l'échantillon 1583-1897 (figure 4.8, page 111) qui présente un reflet doré sur les zones où la structure de lustre est réalisée avec des nanoparticules de cuivre.

L'utilisation de l'argent pour réaliser le reflet doré et du cuivre pour l'effet rouge-rubis est sans doute dû à une volonté de maintenir la couleur de l'échantillon quelle que soit la direction sous lequel il est vu dans une même teinte.

Si l'on désire réaliser un reflet métallique doré dans la direction spéculaire, il semble raisonnable de penser qu'au même endroit sur la céramique, mais lorsque celle-ci est vue en diffus, on désire que la couleur garde une teinte jaune. Comme cela a été évoquée, la présence de nanoparticules d'argent et de cuivre entraîne respectivement une teinte jaune et rouge en diffus.

Ce serait donc parce que la couleur en diffus est liée à la composition chimique (argent ou cuivre) que l'argent et le cuivre ont été favorisés pour produire respectivement l'effet doré et rouge-rubis, assurant ainsi ce que l'on peut appeler la cohérence chromatique du lustre quelle que soit la direction selon laquelle il est observé.

7.5 Conclusion

Les seules relations causales que les potiers pouvaient être amenés à identifier liaient les recettes et les paramètres de cuisson à la couleur finale de la céramique. La couleur ouvre donc une fenêtre de choix pour entrevoir les évolutions techniques. L'analyse des productions de lustres d'un point de vue colorimétrique est ainsi essentielle.

Cette étude des propriétés colorimétriques des lustres nous a permis de dégager dans l'évolution de la technique trois époques :

- une phase d'expérimentation où la production part tous azimuts ;
- une phase de maturation lié à une focalisation progressive sur certaines couleurs et une amélioration des résultats ;
- une phase de maîtrise liée, à Gubbio notamment, à une nouvelle complexification.

L'étude colorimétrique des échantillons qui est réalisée dans ce travail offre un éclairage nouveau sur les motivations qui ont pu pousser les potiers à améliorer les processus de fabrication du lustre. L'hypothèse d'une évolution progressive de la technique afin de maîtriser une coloration particulière peut se trouver soutenue par les observations.

La nuance à apporter, dans l'interprétation des échantillons qui est faite ici, réside dans la difficulté de distinguer ce qui peut être recherché par les céramistes et de ce qui ne l'est pas. Il nous est en effet difficile de préjuger des échantillons que les potiers d'alors auraient considérés comme réussis ou ratés.

Seul un travail plus approfondi des historiens et des conservateurs sur ces objets peut donc venir confirmer les hypothèses avancées ici à partir de l'étude de la couleur.

Néanmoins, l'histoire du lustre illustre de manière frappante que le Moyen-Age, bien loin des clichés qui demeurent encore à son sujet, n'était pas une époque sombre mais bien une période de l'histoire où existaient des savoir-faire très perfectionnés et d'importantes innovations techniques.

Conclusion

Quelque part, quelque chose d'incroyable attend d'être connu.

CARL SAGAN

La production de céramiques lustrées s'est étalée sur près de 800 ans dans tout le bassin méditerranéen. Des couleurs changeantes et un aspect métallique leur ont conféré dès les origines un statut particulier par rapport aux autres productions et cette longévité ne fait qu'illustrer l'intérêt qui leur était alors porté.

Malgré nos connaissances et notre compréhension des phénomènes conduisant aux propriétés colorimétriques observées et malgré la présence grandissante d'effets colorés dans notre quotidien, les lustres continuent d'exercer sur nous leur pouvoir d'attraction. Tenir une céramique lustrée, faire apparaître ses différentes couleurs, c'est retrouver un peu de notre fascination candide et ancestrale pour la couleur et pour l'éclat.

Au-delà de leurs caractéristiques esthétiques, les lustres demeurent un témoignage des compétences techniques des artisans du Moyen-Age et de la Renaissance.

Jusqu'à présent, les nombreuses études dédiées au lustre concernaient leur composition chimique ou leur structure. Personne ne s'était penché en détail sur leurs propriétés optiques et colorimétriques.

C'était donc le but de ce projet de recherche qui comportait deux volets. Le premier avait pour objet l'étude des propriétés optiques afin de déterminer quels phénomènes interviennent dans la production des effets colorés. Il comprenait la description de ces phénomènes ainsi que leur modélisation. Le second avait pour but de réaliser une vaste étude des différentes productions afin de livrer une vision globale des couleurs obtenues dans la production de céramiques lustrées.

Le travail présenté ici montre que ce programme a été pleinement rempli.

Les mesures réalisées sur les échantillons ont permis de caractériser les différents effets colorés qui se produisent dans les lustres à savoir la différence de couleur entre celle observée dans la direction spéculaire et celle observée dans les directions diffuses et les effets d'iridescence. A partir de ces observations, un premier modèle, s'intéressant aux phénomènes d'interférence, a été mis en place. Cependant, il ne permettait d'expliquer que ce qui se produit dans la direction spéculaire. Notre volonté de proposer un modèle permettant d'obtenir une vision globale des effets nous a donc poussé à étudier plus en avant les propriétés optiques des lustres.

C'est alors que sont apparus des effets auxquels nous ne nous attendions pas : des phénomènes d'interférence de type couche mince ayant lieu en dehors de la direction spéculaire. Cette observation et les insuffisances du premier modèle nous ont conduit à intégrer les phénomènes de diffusion par la surface rugueuse et par le fond diffusant.

Le deuxième modèle prend donc en compte les phénomènes d'absorption ayant lieu à l'échelle des nanoparticules (quelques nanomètres), les effets de réflexion multiple dans des couches dont l'épaisseur fait quelques dizaines de nanomètres, la diffusion par la rugosité de surface et la diffusion de volume dont l'échelle caractéristique est le micron. C'est donc un exemple de modèle multi-échelle mélangeant des phénomènes cohérents et incohérents, l'ordre et le désordre.

Nous avons alors pu constater à quel point il est difficile de réunir dans un seul modèle des phénomènes aussi divers, conceptualisés chacun de manière différente. Cependant, les résultats des simulations réalisées en utilisant ce modèle ont montré que tous les phénomènes décrits — absorption plasmon, interférence, diffusion — jouaient bien un rôle dans le résultat final. Ainsi, ce travail permet d'obtenir une compréhension globale des phénomènes mis en jeu dans l'apparition des effets colorés des céramiques lustrées.

Les structures mêlant différents phénomènes et différentes échelles, comme dans le cas des lustres, ne sont pas rares. Le monde du vivant, par exemple, regorge de ces structures photoniques complexes générant des effets colorés multiples, entrelacés, interdépendants. Le modèle présenté ici est donc un exemple de ce qu'il faut mettre en place pour simuler les propriétés optiques de ces structures photoniques naturelles.

Enfin, ce travail présente pour la première fois les résultats basés sur des mesures réalisées sur plus de 100 échantillons couvrant les principaux centres de production de toutes les époques. Cette vaste analyse de la couleur des lustres offre un nouvel éclairage sur l'évolution de la technique et ouvre des hypothèses sur les causes éventuelles des ruptures observées dans la production.

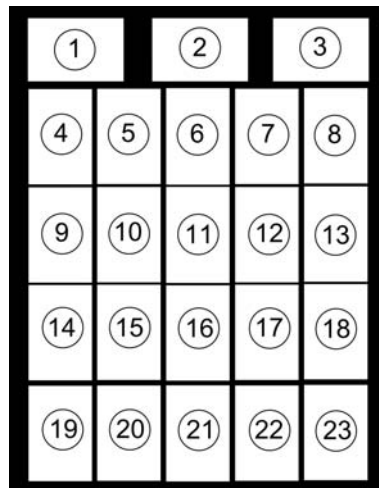
Ce travail constitue donc une nouvelle étape dans l'étude de ces objets. Il fournit aux historiens et aux conservateurs de nouvelles pistes de réflexion sur les raisons qui ont pu pousser les artisans à faire évoluer leurs recettes et leurs procédés. Il permet de fournir aux physico-chimistes des réponses à certaines de leurs interrogations sur les conséquences des évolutions de la composition chimique ou des structures. Il étoffe les études réalisées jusqu'à présent en offrant une compréhension des effets colorés, conséquence de ces paramètres physico-chimiques.

Enfin, cette étude aidera peut-être tous les céramistes qui, dans les anciens centres de production mais aussi dans d'autres pays autour du monde, s'emploient à retrouver les gestes et les recettes des potiers médiévaux pour faire sortir le lustre de l'oubli. Pour faire revivre cette technique et leur patrimoine culturel. Pour produire à nouveau à la surface de simples poteries des couleurs vibrantes, changeantes, des reflets iridescents et des éclats métalliques qui ont tant fasciné nos ancêtres.

Pour donner au lustre une nouvelle chance de nous émerveiller.

Annexe A

Liste des échantillons analysés



- | | | |
|-------------------|-------------------|-----------------|
| 1 - C820-1921 | 2 - C631-1917 | 3 - C771-1921 |
| 4 - C830-1919 | 5 - MAOS 1250 dos | 6 - MAOS 1252 |
| 7 - MAOS 1252 dos | 8 - MAO 449-422 | 9 - MAO 449-461 |
| 10 - 1583-1897 | 11 - C855-1921 | 12 - MAOS 1240 |
| 13 - C755-1921 | 14 - C165D-1939 | 15 - MAOS 649 |
| 16 - MAO 936-40 | 17 - C637-1917 | 18 - C855-1921 |
| 19 - 462 :43-1895 | 20 - MAO 936-35 | 21 - C853-1921 |
| 22 - MAOS 1253 | 23 - C10C-1949 | |

TAB. A.1 – Légende des figures 2.21 et 2.22

N° Inventaire	Nom	Provenance	Datation
MAOS 323/1	323	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 441	441	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 564b	564b	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 642	642	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 647	647	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 649	649	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 653	653	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 657	657	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 842	842	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1232	1232	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1238	1238	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1240	1240	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1249	1249	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1250	1250	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1252	1252	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1253	1253	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1254	1254	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1261	1261	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1267	1267	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1272	1272	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 1278	1278	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAOS 3232	3232	Mésopotamie - Suse	IX - X
MAO 936-10	910	Egypte	X - XII
MAO 936-11	911	Egypte	X - XII
MAO 936-12	912	Egypte	X - XII
MAO 936-16	916	Egypte	X - XII
MAO 936-35	935	Egypte	X - XII
MAO 936-37	937	Egypte	X - XII
MAO 936-40	940	Egypte	X - XII
MAO 936-668	9668	Egypte	X - XII
MAO 936-669	9669	Egypte	X - XII

TAB. A.2 – Liste des tessons analysés provenant des réserves du Musée du Louvre (partie 1)

N° Inventaire	Nom	Provenance	Datation
MAO 449-189	4189	Iran	XIII - XIV
MAO 449-216	4216	Iran	XIII - XIV
MAO 449-219	4219	Iran	XIII - XIV
MAO 449-422	4422	Iran	XIII - XIV
MAO 449-461	4461	Iran	XIII - XIV
MAO 449-518	4518	Iran	XIII - XIV
MAO 449-528	4528	Iran	XIII - XIV
MAO 936-662	9662	—	—
MAO 936-953	9953	—	—
MAO 936-982	9982	—	—
MAO 936-986	9986	—	—
MAO 936-988	9988	—	—

TAB. A.3 – Liste des tessons analysés provenant des réserves du Musée du Louvre (partie 2)

N° Inventaire	Nom	Provenance	Datation
L19j	L19j	Italie - Gubbio	XV - XVI
L2	L2	Italie - Gubbio	XV - XVI

TAB. A.4 – Liste des tessons analysés provenant des réserves de la ville de Gubbio

N° Inventaire	Nom	Provenance	Datation
1583-1897	1583	Irak	IX - X
C755-1921	C755	Irak	IX - X
C853-1921	C853	Irak	IX - X
C855-1921	C855	Irak	IX - X
C1599-1921	C1599	Irak	IX - X
C10A-1949	C10A	Irak	IX - X
C10E-1949	C10E	Irak	IX - X
C10G-1949	C10G	Irak	IX - X
C781-1921	C781	Irak	IX - X
C1629-1921	C1629	Irak	IX - X
C1636-1921	C1636	Irak	IX - X
C10C-1949	C10C	Irak	IX - X
C48J-1953	C48J	Irak	IX - X
C1292-1921	C1292	Egypte	X - XII
C1293-1921	C1293	Egypte	X - XII
C1290-1921	C1290	Egypte	X - XII
C1289-1921	C1289	Egypte	X - XII
C1686-1921	C1686	Egypte	X - XII
C1687-1921	C1687	Egypte	X - XII
C165D-1921	C165D	Egypte	X - XII
C1702-1921	C1702	Egypte	X - XII
C1796-1921	C1796	Egypte	X - XII
C1817-1921	C1817	Egypte	X - XII
C1671-1921	C1671	Egypte	X - XII
C1704-1921	C1704	Egypte	X - XII
C756-1921	C756	Egypte	X - XII
C771-1923	C771	Egypte	X - XII
462 :43-1895	462-43	Egypte	X - XII
1118 :31-1903	1118-31	Iran - Kashan	XII - XIV
1118 :43-1903	1118-43	Iran - Kashan	XII - XIV
1118 :63-1903	1118-63	Iran - Kashan	XII - XIV
1118 :105-1903	1118-105	Iran - Kashan	XII - XIV
1118 :114-1903	1118-114	Iran - Kashan	XII - XIV
1118 :137-1903	1118-137	Iran - Kashan	XII - XIV

TAB. A.5 – Liste des tessons analysés provenant des réserves du Victoria & Albert Museum (parite 1)

N° Inventaire	Nom	Provenance	Datation
C842-1921	C842	Espagne	XIII - XV
C846-1922	C846	Espagne	XIII - XV
C821-1921	C821	Espagne	XIII - XV
C844-1921	C844	Espagne	XIII - XV
C820-1921	C820	Espagne	XIII - XV
C830-1919	C830	Espagne	XIII - XV
C837-1921	C837	Espagne	XIII - XV
C818-1921	C818	Espagne	XIII - XV
C819-1921	C819	Espagne	XIII - XV
C813-1921	C813	Espagne	XIII - XV
C812-1921	C812	Espagne	XIII - XV
C796-1921	C796	Espagne	XIII - XV
C845-1922	C845	Espagne	XIII - XV
C12E-1949	C12E	Espagne	XIII - XV
C11B-1949	C11B	Espagne	XIII - XV
C788-1921	C788	Espagne	XIII - XV
C803-1921	C803	Espagne	XIII - XV
C791-1921	C791	Espagne	XIII - XV
C637-1917	C637	Italie - Deruta	XV - XVI
C631-1917	C631	Italie - Deruta	XV - XVI
C617-1917	C617	Italie - Deruta	XV - XVI
C616-1917	C616	Italie - Deruta	XV - XVI
C636-1917	C636	Italie - Deruta	XV - XVI
C171-1939	C171	—	—

TAB. A.6 – Liste des tessons analysés provenant des réserves du Victoria & Albert Museum (partie 2)

Annexe B

L'analyse RBS

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) est une méthode largement utilisée en science des matériaux. Elle repose sur la diffusion élastique d'un ion incident due à l'interaction coulombienne entre le noyau du projectile et celui de l'atome-cible (figure B.1). Lors des mesures, un spectre est acquis donnant le nombre d'ions détectés dans la direction faisant un angle θ par rapport à la direction incidente en fonction de leur énergie.

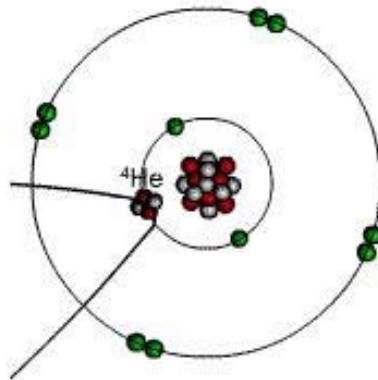


FIG. B.1 – Rétrodiffusion d'une particule alpha par un atome [1]

L'énergie des ions détectés dépend de la profondeur à laquelle a eut lieu la collision et de l'énergie perdue par l'ion lors de la collision. Le rapport entre l'énergie incidente des ions et leur énergie lors de la détection est appelé *facteur cinématique* et est donné par [2] :

$$K = \frac{[\sqrt{M^2 - m^2 \sin^2(\theta)} + m \cos(\theta)]^2}{(M + m)^2} \quad (\text{B.1})$$

où m est la masse du projectile et M la masse de la cible.

L'autre paramètre important est la section efficace de diffusion σ_d . Celle-ci est proportionnelle à [1] :

$$\sigma \propto \frac{Z^2}{E^2} \sin^{-4} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (\text{B.2})$$

où Z est le numéro atomique de l'atome cible et E l'énergie des ions incidents. Pour que la section efficace soit importante, il faut donc que les atomes cibles soient des atomes lourds, que l'énergie des ions incidents ne soit pas trop élevée et que l'angle de détection soit le plus proche possible de 0° , d'où la détection en rétrodiffusion. La méthode est donc bien adaptée à la localisation et la quantification des atomes lourds dans un environnement d'atomes plus légers comme c'est le cas pour les lustres.

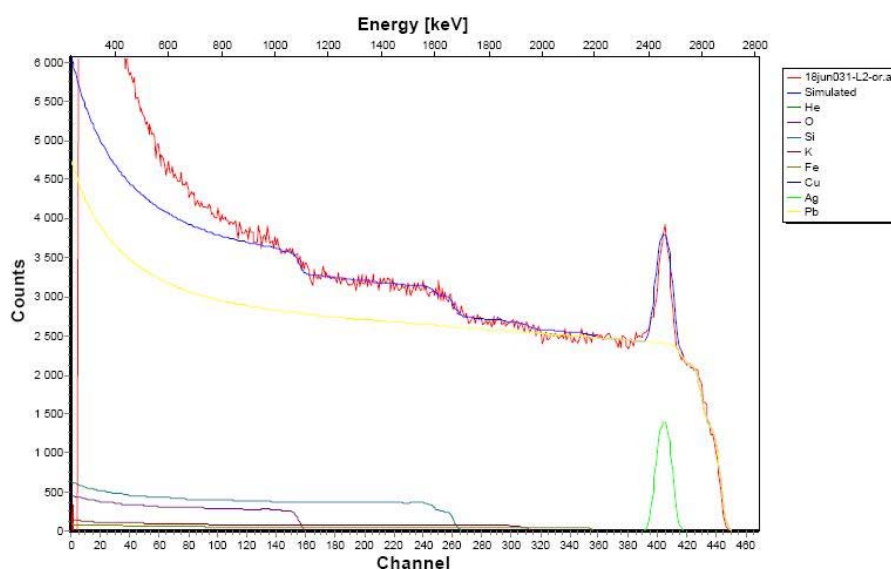


FIG. B.2 – Spectre RBS obtenu et fitté pour la partie dorée de l'échantillon L2

La figure B.2 montre un spectre mesuré et une simulation de ce spectre obtenu par un programme qui décompose la surface en couches et nous donne leur épaisseur et leur composition avec notamment leur teneur en métaux nobles.

Ces résultats sont présentés dans le tableau de la figure B.1. Les épaisseurs des couches sont calculées en nanomètres en prenant pour hypothèse que les couches sont non-poreuses et constituées uniquement de silice. Cette hypothèse entraîne des erreurs assez fortes sur les épaisseurs déduites. Cependant, les concentrations métalliques obtenues sont assez fiables du fait que la méthode favorise la détection des atomes lourds. Le problème de ces analyses vient aussi du fait que celles-ci

Couches	Si	O	Pb	Fe	K	Ag	Cu	Epaisseur
1	0,27	0,66	0,025	0,01	0,03	0	0	100
2	0,2	0,65	0,03	0,01	0,02	0,1	0	800
3	0,25	0,66	0,04	0,01	0,03	0	0	Substrat

TAB. B.1 – Résultats de la simulation du spectre RBS du lustre L2. Les résultats sont donnés en fraction atomique et l'épaisseur en 10^{15} atomes.cm⁻²

sont ponctuelles et ne sont pas forcément caractéristiques de la région du lustre étudiée. Elles permettent de se faire une bonne idée de la composition.

Bibliographie

- [1] http://www.c2rmf.fr/homes/home_id21906_u1l2.htm.
- [2] David Strivay. *Nouvelles applications des technologies d'analyse par faisceau d'ions*. PhD thesis, 2001. <http://www.ulg.ac.be/ipne/data/strithese/>.

Annexe C

Calcul des coefficients de transmission bidirectionnelle

Pour dériver les coefficients de transmission bidirectionnelle, nous allons partir de l'expression du coefficient de transmission bidirectionnelle en énergie :

$$T(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) = \frac{r^2 \Lambda_t \Omega_t}{\Lambda_i S_1 \cos \theta_i} \quad (\text{C.1})$$

avec

$$\Lambda_i = \frac{|E_0|^2}{\eta_r} \quad \text{et} \quad \Lambda_t = \frac{\langle |\mathbf{E}_{sca}^t(\mathbf{r})|^2 \rangle}{\eta_t} \quad (\text{C.2})$$

et :

$$\eta_t = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_t}{\epsilon_0 \epsilon_t}} \quad (\text{C.3})$$

La théorie de Kirchhoff nous donne que :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{sca}^t(\mathbf{r}) = & \int \int_{S'} \left\{ i \omega \mu_0 \bar{\bar{G}}_t(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot [\hat{n}_t \times \mathbf{H}(\mathbf{r}')] \right. \\ & \left. + \nabla \times \bar{\bar{G}}_t(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot [\hat{n}_t \times \mathbf{E}(\mathbf{r}')] \right\} dS' \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

où \hat{n}_t est la normale à la surface au point M' pointant dans le milieu II. Ainsi :

$$\hat{n}_t = -\hat{n} \quad (\text{C.5})$$

La fonction de Grenn $\bar{\bar{G}}_t(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est donnée par :

$$\bar{\bar{G}}_t(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[\bar{\bar{I}} + \frac{1}{k_t^2} \nabla \nabla \right] \frac{e^{i k_t |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{4 \pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{C.6})$$

Lorsque l'on se place en champ lointain, pour $r \gg \lambda$, la fonction de Green de l'équation C.6 peut s'approximer par :

$$\bar{\bar{G}}_t(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \simeq \left(\bar{\bar{I}} - \hat{k}_t \hat{k}_t \right) \frac{e^{i k_t r}}{4 \pi r} e^{-i \mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r}'} \quad (\text{C.7})$$

et alors :

$$\nabla \times \bar{\bar{G}}_t(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{A} = \mathbf{k}_t \times \mathbf{A} \quad (\text{C.8})$$

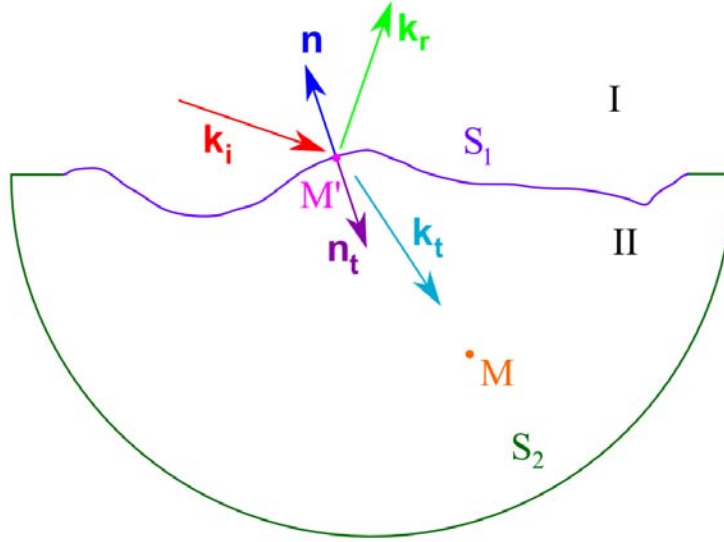


FIG. C.1 – Surface utilisée pour l'intégrale de l'équation C.4

La figure C.1 illustre le découpage de l'espace. De la même manière qu'en réflexion, la surface S_2 est rejetée à l'infini et, en utilisant les équations C.7 et C.8, l'équation C.4 s'écrit :

$$\mathbf{E}_{sca}^t(\mathbf{r}) = -\frac{i k_t e^{i k_t r}}{4 \pi r} \left(\bar{\bar{I}} - \hat{k}_t \hat{k}_t \right) \cdot \int \int_{S_1} \left\{ \eta_t [\hat{n} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}')] + \hat{k}_t \times [\hat{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}')] \right\} e^{-i \mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r}'} dS_1 \quad (\text{C.9})$$

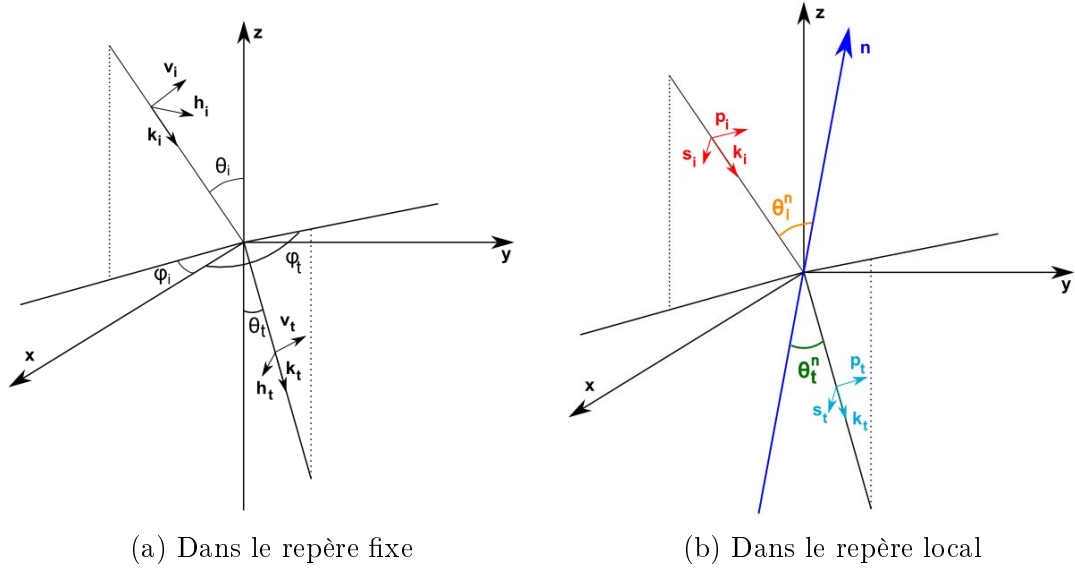


FIG. C.2 – Notations utilisées

L'approximation de Kirchhoff

Dans les repères présentés figure C.2, les vecteurs sont définis par :

$$\hat{h}_t = \frac{\hat{k}_t \times \hat{z}}{|\hat{k}_t \times \hat{z}|} \quad \text{et} \quad \hat{v}_t = \hat{h}_t \times \hat{k}_t \quad (\text{C.10})$$

$$\hat{s}_t = \frac{\hat{k}_t \times \hat{n}}{|\hat{k}_t \times \hat{n}|} \quad \text{et} \quad \hat{p}_t = \hat{s}_t \times \hat{k}_t \quad (\text{C.11})$$

et les relations suivantes sont vérifiées :

$$\hat{s}_i = \hat{s}_t \quad (\text{C.12})$$

$$\hat{n} \cdot \hat{s}_i = \hat{n} \cdot \hat{s}_t = 0 \quad (\text{C.13})$$

Le champ incident est donné par :

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}') = E_0 \hat{e}_i e^{i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (\text{C.14})$$

où \hat{e}_i est la direction de polarisation du champ incident. Les champs transmis dans le milieu II pour chaque polarisation sont :

$$\mathbf{E}_t^s(\mathbf{r}') = t_s E_0 (\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \hat{s}_t \quad \mathbf{E}_t^p(\mathbf{r}') = t_p E_0 (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \hat{p}_t \quad (\text{C.15})$$

où les coefficients t_s et t_p sont calculés en utilisant les équations 3.18 et 3.19 pour lesquelles $\theta_i = \theta_{i_{local}}$ et $\theta_t = \theta_{t_{local}}$.

Les ondes électromagnétiques étant considérées comme planes, les champs magnétiques \mathbf{H} associés aux champs électriques précédents sont obtenus à l'aide de l'équation 3.5 :

$$\mathbf{H}_t^s(\mathbf{r}') = t_s E_0 \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i)}{\eta_t} (\hat{k}_t \times \hat{s}_t) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad \mathbf{H}_t^p(\mathbf{r}') = t_p E_0 \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i)}{\eta_t} (\hat{k}_t \times \hat{p}_t) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (\text{C.16})$$

Le champ dans le milieu II est composé seulement du champ transmis :

$$\mathbf{E}^s(\mathbf{r}') = \mathbf{E}_t^s(\mathbf{r}') \quad \text{et} \quad \mathbf{H}^s(\mathbf{r}') = \mathbf{H}_t^s(\mathbf{r}') \quad (\text{C.17})$$

et ainsi :

$$\hat{n} \times \mathbf{E}^s(\mathbf{r}') = E_0 t_s (\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \times \hat{s}_t) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (\text{C.18})$$

$$\begin{aligned} \hat{n} \times \mathbf{H}^s(\mathbf{r}') &= E_0 t_s \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i)}{\eta_t} \left[\hat{n} \times (\hat{k}_t \times \hat{s}_t) \right] e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \\ &= -E_0 t_s \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i)}{\eta_t} (\hat{n} \cdot \hat{k}_t) \hat{s}_t e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

Pour cette dernière relation, les équations C.12 et C.13 ont été utilisées afin de montrer que :

$$\hat{n} \times (\hat{k}_t \times \hat{s}_t) = -(\hat{n} \cdot \hat{k}_t) \hat{s}_t \quad (\text{C.20})$$

De la même manière, on montre que :

$$\hat{n} \times \mathbf{E}^p(\mathbf{r}') = E_0 t_p (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_t) \hat{s}_t e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (\text{C.21})$$

$$\hat{n} \times \mathbf{H}^p(\mathbf{r}') = E_0 t_p \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i)}{\eta_t} (\hat{n} \times \hat{s}_t) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (\text{C.22})$$

Au final, on obtient :

$$\hat{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}') = E_0 \left[(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \times \hat{s}_t) t_s + (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_t) \hat{s}_t t_p \right] e^{i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (\text{C.23})$$

$$\hat{n} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}') = \frac{E_0}{\eta_t} \left[-(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_t) \hat{s}_t t_s + (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \times \hat{s}_t) t_p \right] e^{i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \quad (\text{C.24})$$

Ces deux équations peuvent alors être injectées dans l'équation C.9 et cette dernière s'écrit alors :

$$\mathbf{E}_{sca}^t(\mathbf{r}) = -\frac{i k_t e^{i k_t r}}{4 \pi r} E_0 \left(\bar{I} - \hat{k}_t \hat{k}_t \right) \cdot \int \int_{S_1} \mathbf{N}(\hat{n}) e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_t) \cdot \mathbf{r}'} dr'_\perp \quad (\text{C.25})$$

où l'on a utilisé 5.34 et où la valeur de $\mathbf{N}(\hat{n})$ correspond à :

$$\begin{aligned} \mathbf{N}(\hat{n}) &= \frac{1}{\hat{n} \cdot \hat{z}} \left[-(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_t) \hat{s}_t t_s + (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \times \hat{s}_t) t_p \right. \\ &\quad \left. + (\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{k}_t \times (\hat{n} \times \hat{s}_t)) t_s + (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_t) (\hat{k}_t \times \hat{s}_t) t_p \right] \end{aligned} \quad (\text{C.26})$$

Le terme $\mathbf{N}(\hat{n})$ peut être sorti de l'intégrale et :

$$\mathbf{E}_{sca}^t(\mathbf{r}) = -\frac{i k_t e^{i k_t r}}{4 \pi r} E_0 \left(\bar{I} - \hat{k}_t \hat{k}_t \right) \cdot \mathbf{N}(\hat{n}) \int \int_{S_1} e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_t) \cdot \mathbf{r}'} dr'_\perp \quad (\text{C.27})$$

Dans $\mathbf{N}(\hat{n})$, un seul des quatre termes, $(\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \times \hat{s}_t) t_p$, présente une direction non-orthogonale à \hat{k}_t . Il faut donc calculer sa composante normale à \hat{k}_t :

$$-\hat{k}_t \times \hat{k}_t \times (\hat{n} \times \hat{s}_t) = -(\hat{n} \cdot \hat{k}_t) \hat{p}_t \quad (\text{C.28})$$

et :

$$\begin{aligned} \left(\bar{I} - \hat{k}_t \hat{k}_t \right) \cdot \mathbf{N}(\hat{n}) &= \frac{1}{\hat{n} \cdot \hat{z}} \left[-(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_t) \hat{s}_t t_s \right. \\ &\quad - (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_t) \hat{p}_t t_p \\ &\quad - (\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_t) \hat{s}_t t_s \\ &\quad \left. - (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{n} \cdot \hat{k}_t) \hat{p}_t t_p \right] \end{aligned} \quad (\text{C.29})$$

En arrangeant les termes de cette équation, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{N}'(\hat{n}) &= \left(\bar{I} - \hat{k}_t \hat{k}_t \right) \cdot \mathbf{N}(\hat{n}) \\
 &= \frac{-2(\hat{n} \cdot \hat{k}_t)}{\hat{n} \cdot \hat{z}} [(\hat{e}_i \cdot \hat{s}_i) \hat{s}_t t_s + (\hat{e}_i \cdot \hat{p}_i) \hat{p}_t t_p] \\
 &= \left(\hat{h}_t \cdot \mathbf{N}'(\hat{n}) \right) \hat{h}_t + (\hat{v}_t \cdot \mathbf{N}'(\hat{n})) \hat{v}_t
 \end{aligned} \tag{C.30}$$

Dans le repère fixe, la polarisation de la lumière incidente est telle que :

$$\hat{e}_i = c_h \hat{h}_i + c_v \hat{v}_i \tag{C.31}$$

Dans la direction (θ_t, ϕ_t) , pour une polarisation \hat{a}_t :

$$\hat{a}_t \cdot \mathbf{N}'(\hat{n}) = \frac{-2(\hat{n} \cdot \hat{k}_t)}{(\hat{n} \cdot \hat{z}) \left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|^2} [c_h G_{ah} + c_v G_{av}] \tag{C.32}$$

où :

$$\begin{aligned}
 G_{ah} &= \left[(\hat{h}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{a}_t \cdot \hat{s}_t) t_s + (\hat{h}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{a}_t \cdot \hat{p}_t) t_p \right] \left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|^2 \\
 G_{av} &= \left[(\hat{v}_i \cdot \hat{s}_i) (\hat{a}_t \cdot \hat{s}_t) t_s + (\hat{v}_i \cdot \hat{p}_i) (\hat{a}_t \cdot \hat{p}_t) t_p \right] \left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|^2
 \end{aligned} \tag{C.33}$$

En fonction de la polarisation — $\hat{a}_t = \hat{h}_t$ ou $\hat{a}_t = \hat{v}_t$ — dans la direction (θ_t, ϕ_t) , ces derniers termes s'expriment :

$$\begin{aligned}
 G_{hh} &= -(\hat{v}_i \cdot \hat{k}_t) (\hat{v}_t \cdot \hat{k}_i) t_s - (\hat{h}_i \cdot \hat{k}_t) (\hat{h}_t \cdot \hat{k}_i) t_p \\
 G_{hv} &= (\hat{h}_i \cdot \hat{k}_t) (\hat{v}_t \cdot \hat{k}_i) t_s - (\hat{v}_i \cdot \hat{k}_t) (\hat{h}_t \cdot \hat{k}_i) t_p \\
 G_{vv} &= -(\hat{h}_i \cdot \hat{k}_t) (\hat{h}_t \cdot \hat{k}_i) t_s - (\hat{v}_i \cdot \hat{k}_t) (\hat{v}_t \cdot \hat{k}_i) t_p \\
 G_{vh} &= (\hat{v}_i \cdot \hat{k}_t) (\hat{h}_t \cdot \hat{k}_i) t_s - (\hat{h}_i \cdot \hat{k}_t) (\hat{v}_t \cdot \hat{k}_i) t_p
 \end{aligned} \tag{C.34}$$

où l'on a fait usage des relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \hat{v}_i \cdot \hat{p}_i = \hat{h}_i \cdot \hat{s}_i &= \frac{\hat{v}_i \cdot \hat{k}_t}{\left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|} & -\hat{v}_i \cdot \hat{s}_i = \hat{h}_i \cdot \hat{p}_i &= \frac{\hat{h}_i \cdot \hat{k}_t}{\left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|} \\
 \hat{v}_t \cdot \hat{p}_t = \hat{h}_t \cdot \hat{s}_t &= -\frac{\hat{v}_t \cdot \hat{k}_i}{\left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|} & \hat{v}_t \cdot \hat{s}_t = -\hat{h}_t \cdot \hat{p}_t &= \frac{\hat{h}_t \cdot \hat{k}_i}{\left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|}
 \end{aligned} \tag{C.35}$$

En utilisant les derniers développements, l'équation C.27 s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}_{sca}^t(\mathbf{r}) &= \frac{i k_t e^{i k_t r} E_0}{4 \pi r} \frac{-2 (\hat{n} \cdot \hat{k}_t)}{(\hat{n} \cdot \hat{z}) \left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|^2} \\
 &\quad \left[[c_h G_{hh} + c_v G_{hv}] \hat{h}_t + [c_h G_{vh} + c_v G_{vv}] \hat{v}_t \right] \int \int_{S_1} e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_t) \mathbf{r}'} dr'_{\perp} \\
 &= \frac{i k_t e^{i k_t r} E_0}{4 \pi r} \frac{-2 (\hat{n} \cdot \hat{k}_t) |\mathbf{k}_d|}{k_{dz} \left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|^2} \left[B_h \hat{h}_t + B_v \hat{v}_t \right] \int \int_{S_1} e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_t) \mathbf{r}'} dr'_{\perp}
 \end{aligned} \tag{C.36}$$

Il nous faut exprimer $\langle |\mathbf{E}_{sca}^t(\mathbf{r})|^2 \rangle$ qui est le terme utilisé dans l'équation C.1 :

$$\langle |\mathbf{E}_{sca}^t(\mathbf{r})|^2 \rangle = \frac{k_t^2 |E_0|^2}{4 \pi^2 r^2} \frac{(\hat{n} \cdot \hat{k}_t)^2 |\mathbf{k}_d|^2}{k_{dz}^2 \left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|^4} [B_h B_h^* + B_v B_v^*] \langle I_t I_t^* \rangle \tag{C.37}$$

où :

$$I_t = \int \int_{S_1} e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_t) \mathbf{r}'} dr'_{\perp} \tag{C.38}$$

Le calcul de $\langle I_t I_t^* \rangle$

Les mêmes calculs que pour $\langle I I^* \rangle$ nous amènent à :

$$\langle I_t I_t^* \rangle = |\langle I_t \rangle|^2 + (\langle |I_t|^2 \rangle - |\langle I_t \rangle|^2) = |\langle I_t \rangle|^2 + D_{I_t} \tag{C.39}$$

$$\begin{aligned}
 |\langle I \rangle|^2 &= S_1 e^{-g_t} 4 L_x L_y \text{sinc}^2(k_{tdx} L_x) \text{sinc}^2(k_{tdy} L_y) \\
 &= 4 \pi^2 S_1 e^{-g_t} \delta(k_{tdx}) \delta(k_{tdy}) \\
 &= \frac{4 \pi^2 S_1 e^{-g_t} \Delta_t}{k_t^2 \cos \theta_t}
 \end{aligned} \tag{C.40}$$

où :

$$\mathbf{k}_{td} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_t \tag{C.41}$$

$$g_t = k_{td_z}^2 \sigma^2 \quad (\text{C.42})$$

$$\Delta_t = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_t} & \text{dans la direction spéculaire} \\ 0 & \text{dans toutes les autres directions} \end{cases} \quad (\text{C.43})$$

Le calcul du terme D_{I_t} donne :

$$D_I = \pi S_1 \tau^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{g_t^m e^{-g_t}}{m! m} \exp\left(-\frac{(k_{td_x}^2 + k_{td_y}^2) \tau^2}{4m}\right) = \pi S_1 \tau^2 Y_{I_t} \quad (\text{C.44})$$

En combinant tous les résultats précédents :

$$\langle I_t I_t^* \rangle = \frac{4 \pi^2 S_1 e^{-g_t} \Delta_t}{k_t^2 \cos \theta_t} + \pi S_1 \tau^2 Y_{I_t} \quad (\text{C.45})$$

et l'équation C.37 s'écrit maintenant :

$$\langle |\mathbf{E}_{sca}^t(\mathbf{r})|^2 \rangle = \left[\frac{4 \pi^2 S_1 e^{-g_t} \Delta_t}{k_t^2 \cos \theta_t} + \pi S_1 \tau^2 Y_{I_t} \right] \frac{k_t^2 |E_0|^2 (\hat{n} \cdot \hat{k}_t)^2 |\mathbf{k}_d|^2}{4 \pi^2 r^2 k_{d_z}^2 |\hat{k}_i \times \hat{k}_t|^4} [B_h B_h^* + B_v B_v^*] \quad (\text{C.46})$$

Le calcul des coefficients τ

A partir des développements qui viennent d'être réalisés, il est possible d'exprimer le coefficient $T(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r)$ comme :

$$\begin{aligned}
T(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) &= \left[\frac{4 \pi^2 e^{-g_t} \Delta_t \Omega_t}{k_t^2 \cos \theta_t} + \pi \tau^2 Y_{I_t} \Omega_t \right] \\
&\quad \frac{n_t k_t^2 (\hat{n} \cdot \hat{k}_t)^2 |\mathbf{k}_d|^2}{n_i 4 \pi^2 k_{d_z}^2 \left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|^4 \cos \theta_i} [B_h B_h^* + B_v B_v^*] \\
&= \left[\frac{4 \pi^2 e^{-g_t} \Delta_t \Omega_t}{k_t^2 \cos \theta_t} + \pi \tau^2 Y_{I_t} \Omega_t \right] \\
&\quad \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \frac{k_t^2 (\hat{n} \cdot \hat{k}_t)^2 |\mathbf{k}_d|^2}{4 \pi^2 k_{d_z}^2 \left| \hat{k}_i \times \hat{k}_t \right|^4 \cos \theta_t} [B_h B_h^* + B_v B_v^*] \\
&= \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \left[\frac{4 \pi^2 e^{-g_t} \Delta_t \Omega_t \xi}{k_t^2 \cos \theta_t} + \pi \tau^2 Y_{I_t} \Omega_t \xi \right] [B_h B_h^* + B_v B_v^*] \\
&= \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} [c_h c_h^* \tau_h(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) \tau_h^*(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) \\
&\quad + c_v c_v^* \tau_v(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) \tau_v^*(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t)] \tag{C.47}
\end{aligned}$$

Par identification, on obtient que :

$$c_h c_h^* \tau_h(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) \tau_h^*(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) = \left[\frac{4 \pi^2 e^{-g_t} \Delta_t \Omega_t \xi}{k_t^2 \cos \theta_t} + \pi \tau^2 Y_{I_t} \Omega_t \xi \right] B_h B_h^* \tag{C.48}$$

et puisque le terme entre crochets est réel :

$$\tau_h(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) = \frac{1}{c_h} \sqrt{\left[\frac{4 \pi^2 e^{-g_t} \Delta_t \Omega_t \xi}{k_t^2 \cos \theta_t} + \pi \tau^2 Y_{I_t} \Omega_t \xi \right]} B_h \tag{C.49}$$

et :

$$\tau_v(\theta_i, \phi_i, \theta_t, \phi_t) = \frac{1}{c_v} \sqrt{\left[\frac{4 \pi^2 e^{-g_t} \Delta_t \Omega_t \xi}{k_t^2 \cos \theta_t} + \pi \tau^2 Y_{I_t} \Omega_t \xi \right]} B_v \tag{C.50}$$