



HAL
open science

Colorations rouge et orange de verres et glaçures sur céramique : étude du redox et de la cristallisation du cuivre

Cécile Noirot

► **To cite this version:**

Cécile Noirot. Colorations rouge et orange de verres et glaçures sur céramique : étude du redox et de la cristallisation du cuivre. Matériaux. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS427 . tel-04002093

HAL Id: tel-04002093

<https://theses.hal.science/tel-04002093>

Submitted on 23 Feb 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

présentée par :

Cécile Noirot

Pour obtenir le grade de : DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Specialité : Physique et Chimie des matériaux

Colorations rouge et orange de verres et glaçures sur
céramique : étude du redox et de la cristallisation du cuivre

Soutenue le 17 novembre 2022 devant un jury composé de :

Pr. Maguy Jaber	Sorbonne Université	Présidente du jury
Dr. Aurélie Verney-Carron	Université Paris-Est Créteil	Rapporteur
Dr. Philippe Sciau	Université fédérale de Toulouse	Rapporteur
Pr. Daniel Neuville	IPGP	Examineur
Dr. Nadine Schibille	Université d'Orléans	Examinatrice
Dr. Daniel Caurant	Chimie ParisTech	Examineur
Dr. Atika Chemmi	Cité de la Céramique	Examinatrice
Dr. Laurent Cormier	Sorbonne Université	Directeur de Thèse

École doctorale n°397 : Physique et Chimie des Matériaux

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590

Remerciements

Tout d'abord je voudrais remercier Laurent, mon directeur de thèse, pour toutes les discussions qui ont permis de mener à bien ce projet. Merci pour la grande confiance et l'autonomie que tu m'as accordée. Je remercie également l'ensemble des membres du jury, Maguy Jaber, Daniel Neuville, Nadine Schibille, Daniel Caurant, Atika Chemmi d'avoir accepté d'évaluer mon travail, et en particulier Aurélie Verney-Carron et Philippe Sciau en tant que rapporteurs. Merci à tous pour vos questions, vos remarques, et l'intérêt que vous avez porté à mes travaux de thèse. Merci à Maguy d'avoir accepté de présider ce jury.

Je suis reconnaissante d'avoir pu bénéficier du financement de Sorbonne Université pour ces recherches, mais aussi des fonds du laboratoire pour assister à des conférences et une école d'été, qui ont été des occasions de beaucoup apprendre et de rencontrer une communauté scientifique au-delà des frontières du laboratoire.

Pendant ces trois années et demie, j'ai pu interagir avec de nombreuses personnes qui toutes ont ma gratitude pour leur aide précieuse. Parmi ces personnes, je remercie chaleureusement l'ensemble de l'équipe PALM et du personnel des plateformes. Merci à Gérald Lelong, avec qui les discussions me permettaient de voir mes questions sous un nouvel angle. Merci à Ludovic pour son accompagnement patient et toujours pertinent sur la diffraction des rayons-X, et à Maxime pour son expertise et la formation vers l'autonomie sur les techniques de spectroscopie d'absorption optique et RPE. Merci à Imène, Béatrice et Stéphanie pour toute l'aide apportée sur le MEB et pour la réalisation de lames FIB. Sans Nicolas Menguy et son expertise sur le MET, je n'aurais pas pu utiliser le microscope et analyser correctement les clichés enregistrés. Je remercie aussi Nicolas et Michel de la plateforme Camparis, et le personnel du synchrotron, en particulier Nicolas Trcera. Les collaborations extérieures à l'IMPMC ont été particulièrement enrichissantes. Je tiens donc à remercier tout d'abord l'ensemble de l'équipe de recherche appliquée de la Cité de la Céramique de Sèvres : Atika, Dorothée, Elise et Ombeline, merci pour votre accueil et votre contribution très appréciée. Merci à Nadine Schibille de m'avoir permis d'étudier des échantillons antiques, qui ont été au cœur de mes recherches. L'équipe Géomatériaux de l'IPGP m'a permis de grandement enrichir mon étude, c'est pourquoi je remercie vivement Daniel et Charles, mais également Mariona, ma binôme pour les longues expériences au synchrotron. Je suis également reconnaissante envers Emmanuel Boos pour m'avoir permis de réaliser des essais dans son atelier, et pour l'accueil chaleureux à Mannheim.

La thèse au quotidien aurait été beaucoup plus monotone sans les doctorants du 4^{ème} étage, et je tiens tous à les remercier pour cela. Merci à Théo pour l'énergie qu'il apporte au labo et pour ses talents de développeur Python, à Léa et Déa pour nos discussions sur nos sujets d'étude si proches. Merci également à Malika, Julia, Jeanne, Romain et Ali pour tous les moments chouettes, au labo comme pendant les sorties. Mention spéciale à Déa pour le fer à repasser de la veille de soutenance.

Je tiens à remercier mes proches pour leur soutien indéfectible pendant ces années de thèse, en particuliers pendant les moments difficiles : merci à Alisson, Camille, Odile pour le soutien, et merci Alisson et Odile pour la relecture attentive de mon manuscrit. Juliette, tu excelles pour trouver les bonnes musiques et redonner un coup de boost. Enfin, je suis reconnaissante envers mes parents, qui m'ont toujours poussée à rechercher la rationalité et la curiosité.

Introduction générale

Les couleurs sont le résultat d'interactions entre la lumière et la matière, mais la perception que l'on en a relève de constructions culturelles complexes. La couleur rouge est une de ces couleurs dont le rôle symbolique dans l'histoire des civilisations est important. « Pendant de longs millénaires, le rouge a été la seule couleur digne de ce nom. », écrit M. Pastoureau [Pastoureau, 2016]. Associé à de nombreux symboles forts, en occident mais pas uniquement, évoquant tour à tour le feu ou le sang, symbole de vie ou de danger, également signe de pouvoir, le rouge est dans certaines langues synonyme de beauté ou même simplement de couleur. Le rouge reste la couleur par excellence jusqu'au milieu du moyen-âge, où elle est concurrencée par le bleu. Encore aujourd'hui, c'est une des couleurs qui fascine, et de nombreux symboles hérités de son histoire sociale y sont toujours attachés.

Ce poids symbolique d'une couleur se construit en lien avec les procédés techniques qui permettent de l'obtenir. Par exemple, l'utilisation du rouge comme symbole de pouvoir ou de prestige, du vêtement pourpre des empereurs romains au tapis rouge des stars d'aujourd'hui, provient de l'extraction onéreuse du pourpre à base de coquillages. L'analyse des liens entre couleur, propriétés structurales des matériaux, et procédés de fabrication nourrit donc la compréhension de cette histoire sociale comme elle participe à la construire. S'inscrivant à la fois dans l'appréhension des procédés de fabrication anciens et dans la continuité de l'évolution des techniques, cette thèse a pour objet l'étude de l'élaboration des verres et glaçures sur céramique rouge et orange, colorés par le cuivre.

Dans les arts du feu, c'est-à-dire la production verrière et céramique, il est impossible d'utiliser les mêmes pigments qu'en peinture ou teinture, car ils sont pour la plupart instables à haute température. L'utilisation d'éléments de transitions ajoutés à la composition permet de colorer les verres et les glaçures (couche d'environ 100 μm de verre couvrant les céramiques). Le cuivre fait partie de ces éléments. Le traitement thermique, la composition du verre et l'atmosphère utilisée déterminent la forme prise par le cuivre et la coloration obtenue. Le cuivre se trouve alors sous forme d'ions Cu^{2+} (colorant bleu ou vert) ou Cu^+ (incolore), ou encore sous forme de nano ou micro-cristaux de cuivre métallique Cu^0 (colorant rouge à marron) ou de cuprite Cu_2O (colorant rouge à orange). Ainsi, les colorations rouge et orange nécessitent que le cuivre soit réduit par des additifs et/ou par l'atmosphère pour cristalliser pendant les traitements thermiques.

Avant le 17^{ème} siècle, et depuis le début de la manufacture verrière, la quasi totalité des verres rouges et orange sont colorés grâce à du cuivre. De nombreux verres archéologiques rouges et orange opaques ou encore des vitraux médiévaux rouges sont ainsi colorés par des précipités riches en cuivre, sous forme de cuivre métallique Cu^0 ou de cuprite Cu_2O . Les colorations dues à la cuprite, notamment, corrélées à de fortes proportions de cuivre et souvent de plomb, sont propres à l'archéologie et ne se retrouvent pour les verres modernes que dans des essais de reproduction. L'étude de la composition et de la micro-structure de verres archéologiques permet de mieux comprendre les procédés de fabrication anciens, encore mal connus.

Aujourd'hui largement remplacé par l'utilisation du pigment $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$, bien maîtrisé, les colorations rouge au cuivre perdurent dans les productions de luxe et artisanales de vitraux, d'objets en verre et en glaçures sur céramique. En effet, le contrôle du redox et de la cristallisation du cuivre métallique pendant la fabrication repose sur des recettes en partie empiriques, ce qui rend difficile d'adapter les recettes, et de prévoir les résultats. En glaçure sur céramique, les effets obtenus sont souvent inattendus et il arrive que les pièces soient incolores, et considérées comme ratées. Mieux maîtriser ces synthèses pourrait permettre de baisser les coûts de production et d'offrir une alternative moins toxique aux pigments $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$.

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension de l'élaboration des verres et glaçures rouge ou orange au cuivre. Nous nous intéresserons donc au rôle de différents éléments fréquemment utilisés dans les recettes. Déterminer les modifications de redox et d'état de cristallisation subies par le cuivre aux différentes étapes de synthèse sera également recherché. Enfin, l'étude est élargie à l'analyse de verres archéologiques, qui permettent d'appréhender les procédés de fabrications anciens, tout en donnant des pistes d'étude concernant le rôle de la composition dans le contrôle du redox pour l'obtention de cuprite. Une approche multi-technique a été menée : les spectroscopies XANES, RPE et la spectroscopie d'absorption optique permettent de déterminer le degré d'oxydation et l'état de cristallisation du cuivre aux différentes étapes de l'élaboration. Les microscopies électroniques MEB et MET d'autre part permettent de visualiser la micro-structure et de caractériser les cristaux. Différentes collaborations ont rendu possible cette étude, avec l'IPGP (Paris), l'IRAMAT (Orléans) et la Cité de la Céramique de Sèvres.

Cette thèse est présentée de la façon suivante, à la suite de cette **introduction** :

Le **premier chapitre** est une revue bibliographique. Elle permet de replacer les colorations des verres et glaçures sur céramique dans un contexte général puis se concentre sur les verres et glaçures rouges et leur Histoire. L'état des connaissances actuelles sur l'intégration du cuivre dans les verres est décrit, avec le cuivre à l'état ionique ou dans ses phases cristallines Cu^0 et Cu_2O , mais aussi sur les colorations dues à ces cristaux. Cette partie détaille également les caractéristiques des différentes voies de synthèses qui permettent la cristallisation de Cu^0

ou de Cu_2O . La fin de ce chapitre décrit la démarche adoptée dans cette thèse.

Dans un **deuxième chapitre**, les synthèses des échantillons et les méthodes d'analyse sont expliquées. Pour la clarté de la lecture, la composition de chaque échantillon utilisé est présentée au début du chapitre qui expose les résultats obtenus sur cet échantillon.

La **Partie A**, qui correspond au chapitre 3, porte sur le rôle de certains aspects de la composition sur l'équilibre redox avec le cuivre. L'influence sur les ions cuivre d'un ajout d'étain SnO , additif réputé pour être un agent réducteur, est étudiée. De fortes concentrations en cuivre et en plomb sont souvent retrouvées dans les échantillons archéologiques colorés par des cristaux de cuprite. Ce chapitre permet d'évaluer séparément l'impact de ces deux aspects de composition sur l'équilibre redox du cuivre sous air.

La **Partie B**, constituée des chapitres 4 et 5, porte sur le déroulé des réactions redox et de la cristallisation pendant les différentes étapes des synthèses. Dans un premier temps, le **chapitre 4** se penche sur l'évolution de l'état d'oxydation du cuivre et de l'étain pendant le développement de la couleur rouge sous air à l'aide de la spectroscopie XANES et sur la cinétique de la cristallisation à l'aide d'observations MEB. Le **chapitre 5** utilise le suivi des spectres XANES au cours du processus de coloration pour comprendre les conditions de réduction du cuivre et de cristallisation de Cu^0 ou Cu_2O lors des traitements thermiques sous atmosphère fortement réductrice.

La **Partie C** est constituée des chapitres 6 et 7 qui, à partir de l'étude d'échantillons anciens, interrogent le rôle des concentrations en cuivre et en plomb dans le contrôle de la nature et de la forme des particules riches en cuivre qui colorent le verre. Dans le **chapitre 6**, les aspects de composition et de micro-structure sont étudiés sur des tesselles de mosaïques romaines rouges et orange, dont deux présentent des rayures rouge/orange. Ce chapitre est écrit sous la forme d'un article qui a été accepté pour publication dans une issue spéciale de la revue *Heritage*. Le **chapitre 7** présente des essais préliminaires visant à étudier le rôle de la concentration de cuivre et de plomb, en particulier sur la cristallisation de cuprite.

Ce manuscrit se termine sur une **conclusion** et des **perspectives**. Les résultats obtenus dans les chapitres précédents sur la spéciation du cuivre et sa cristallisation y sont repris. Des idées pour continuer l'étude des colorations liées au cuivre cristallisé dans les verres sont ensuite proposées.

Table des matières

Introduction générale	iii
Table des matières	xi
Chapitre 1 Etat de l'Art	1
1.1 Colorations par des éléments de transition dissouts	1
1.2 Coloration par des pigments	2
1.3 Colorations rouges dans les verres	3
1.3.1 Oxyde de fer cristallisé : glaçures opaques rouge brique	3
1.3.2 Les glaçures chrome-étain rouges/roses opaques	3
1.3.3 Les sulfo-seleniure de cadmium Cd(S,Se) : le rouge vif le mieux maîtrisé	4
1.3.4 Les rouges au cuivre et à l'or	5
1.4 Histoire des verres et des glaçures rouges au cuivre	6
1.5 Le cuivre ionique dans les verres	8
1.5.1 Colorations amenées par les ions Cu^{2+} dispersés	8
1.5.2 Spectres optiques des verres contenant Cu^{2+} et Cu^+	11
1.6 Le cuivre cristallisé dans les verres	15
1.6.1 Les rouges au cuivre : de multiples colorations	15
1.6.2 Mécanismes de coloration	18
1.7 Méthodes de production des verres rouges au cuivre	23
1.7.1 La méthode des céramistes	23
1.7.2 Les synthèses sous atmosphère oxydante	26
1.7.3 Synthèse de la cuprite Cu_2O dans les verres	27
1.7.4 Rôles supposés des additifs Sn, Pb, et de la concentration de Cu . . .	29
1.8 Démarche de la thèse	34
Chapitre 2 Matériels et méthodes	35
2.1 Echantillons	35
2.1.1 Synthèse des verres	35
2.1.2 Références cristallines	36
2.2 Caractérisation des échantillons	36
2.2.1 Mesure des températures de transition vitreuse par DSC	36

2.2.2	Analyse de la composition par micro-sonde électronique	37
2.2.3	Diffraction des rayons-X	37
2.2.4	Spectroscopie Raman	39
2.3	Spectroscopie d'absorption des rayons-X	39
2.3.1	Principe de la technique XAS	40
2.3.2	Interprétation des spectres XANES	41
2.3.3	Mise en œuvre expérimentale	45
2.3.4	Traitement des spectres	52
2.3.5	Exploitation numérique des suivis temporels	54
2.4	Spectroscopie d'absorption optique	59
2.4.1	Mesures en transmission	59
2.4.2	Mesures en réflexion sur échantillon massif opaque ou irrégulier . . .	60
2.4.3	Mesures en réflexion sur poudre	60
2.4.4	Spectroscopie optique en température	61
2.5	Spectroscopie RPE	63
2.5.1	Principe de la spectroscopie RPE	63
2.5.2	Mise en oeuvre expérimentale	65
2.5.3	Exploitations de la RPE pour le dosage des ions Cu^{2+}	66
2.6	Microscopie électronique MEB et analyse EDX	68
2.6.1	Images MEB	68
2.6.2	Analyses EDX	69
2.6.3	Traitement des images MEB pour mesurer et compter les cristaux . .	69
2.7	Microscopie électronique en transmission (MET)	72

A Le cuivre dans les verres bleus et verts 73

Chapitre 3	Rôle de la composition sur la coloration par Cu^{2+}	75
3.1	Introduction	75
3.2	Description des échantillons	76
3.3	Influence de l'étain sur l'état d'oxydation du cuivre	84
3.3.1	Equilibre redox du cuivre	85
3.3.2	Effet de l'étain sur le spectre d'absorption optique	88
3.3.3	Origine des zones décolorées	90
3.3.4	Equilibre redox de l'étain	92
3.4	Influence de la concentration de cuivre	94
3.4.1	Influence de la concentration de cuivre sur la coloration des verres . .	94
3.4.2	Recherche des IVCT avec la spectroscopie d'absorption optique en température	96
3.4.3	Spectroscopie RPE : interactions entre ions Cu^{2+}	99

3.4.4	Equilibre redox du cuivre étudié par XANES	101
3.5	Influence de l'ajout de plomb	105
3.5.1	Equilibre redox du cuivre	105
3.5.2	Effet de l'ajout de plomb sur le spectre optique	106
3.6	Discussion et conclusion du chapitre	108
 B Cristallisation du cuivre en réduction		 111
 Chapitre 4 Striking des verres réduits par l'étain		 113
4.1	Introduction	113
4.2	Description des échantillons	113
4.2.1	B 0.2-2 : un silicate alcalin avec 0.2 mol% Cu ₂ O et 2 mol% SnO . . .	113
4.2.2	Cristal de Baccarat rouge au cuivre	118
4.3	Spéciation du cuivre et de l'étain pendant le striking	120
4.3.1	Évolution de la concentration de Cu ⁺	120
4.3.2	Évolution de la concentration de Cu ²⁺	124
4.3.3	Redox de l'étain	126
4.3.4	Nature des phases cristallisées	128
4.4	Cinétique de coloration	129
4.4.1	Énergie d'activation de la cristallisation	130
4.4.2	Evolution des spectres d'absorption optique pendant le striking	133
4.4.3	Évaluation des cinétiques de nucléation et croissance	137
4.5	Discussion et conclusion du chapitre	142
 Chapitre 5 Interactions redox avec l'atmosphère		 145
5.1	Introduction	145
5.2	Présentation des échantillons	146
5.3	Cristallisation de cuivre métallique lors de recuits	148
5.3.1	Fusion sous Ar/H ₂ puis recuit au dessus de T _g	149
5.3.2	Pas de fusion sous Ar/H ₂ et recuit au dessus de T _g	152
5.4	Cristallisation de cuivre métallique dans le verre fondu	156
5.4.1	Mise en évidence de la cristallisation de cuivre métallique	156
5.4.2	Suivi cinétique et cyclabilité	157
5.5	Cristallisation simultanée de Cu ⁰ et Cu ₂ O	163
5.5.1	Suivi XANES <i>in situ</i>	163
5.5.2	Identification des cristaux formés	166
5.6	Discussion et conclusion du chapitre	168

C	Ouverture sur l'étude de verres rouges et orange antiques	171
Chapitre 6	Article - Étude comparative de tesselles antiques romaines rouges et orange : rôle du plomb et du cuivre dans la formation de la couleur	173
6.1	Introduction	174
6.2	Materials and Methods	176
6.2.1	Samples description	176
6.2.2	Composition analyses	176
6.2.3	X ray absorption spectroscopy	177
6.2.4	Electronic imaging	177
6.3	Results	178
6.3.1	Monochrome tesserae with orange or red colour	178
6.3.2	Striated tesserae	181
6.4	Discussion	188
6.4.1	Compositional classification of red/orange glasses/tesserae	188
6.4.2	Role of lead in the colour formation	191
6.4.3	Reducing agents	192
6.4.4	Technological implications	192
6.5	Conclusions	194
Chapitre 7	Essais de reproduction des colorations par la cuprite : rôle des concentrations de cuivre et de plomb	195
7.1	Description des synthèses	195
7.2	Résultats des synthèses	196
7.2.1	Résultats selon la concentration de cuivre et de plomb	196
7.2.2	Résultats selon la température de fusion et la vitesse de trempe	200
7.3	Microstructure et comparaison avec une tesselle romaine	202
7.3.1	Microstructure du verre Pb-Cu 15-10 orange	202
7.3.2	Microstructure de la tesselle 66 orange de Noheda	205
7.4	Discussion et conclusion du chapitre	207
	Conclusion générale et perspectives	211
	Annexes	215
Annexe A	Influence de l'état d'oxydation initial du cuivre	217
Annexe B	Épaisseur d'analyse en détection de fluorescence X	219
Annexe C	Sources possibles du gradient de coloration	223

Annexe D	Traitements thermiques sous ArH₂	233
Annexe E	Informations Annexes à l'article	239

Chapitre 1

Etat de l'Art

Ce chapitre permet de placer les colorations des verres et glaçures dans leur contexte technique et historique large, en se concentrant en particulier sur les colorations rouges. L'état des connaissances actuelles concernant l'intégration du cuivre dans les verres et les caractéristiques des voies de synthèse des verres rouge et orange sont passées en revue.

1.1 Colorations par des éléments de transition dissouts

Une manière très courante de colorer les verres consiste à ajouter à sa composition un métal de transition, qui est alors intégré à la structure atomique sous forme ionique. Les métaux de transition sont choisis spécifiquement pour leurs structures électroniques où les orbitales d sont partiellement remplies. La théorie du champ cristallin qui explique le rôle des orbitales d de ces métaux, et en particulier du cuivre, est décrite dans la partie 1.5. Dans la Figure 1.1, des verres ainsi colorés sont montrés. Ils permettent d'illustrer trois aspects. Premièrement, les couleurs obtenues varient avec l'élément utilisé. D'autre part, l'exemple avec le nickel (Fig. 1.1a) met en évidence l'énorme influence sur la couleur de la géométrie du site, c'est à dire des oxygènes entourant l'ion métallique. Enfin, le détail de vitrail représentant une tête permet de montrer un exemple où la couleur a été ajustée à l'aide du contrôle de l'état d'oxydation de deux éléments de transition. En effet, dans le cas des éléments multivalents, les différents états d'oxydations ne provoquent pas les mêmes bandes dans les spectres d'absorption optiques.



(a) Ni^{2+} dans différentes symmétries de site [Calas *et al.*, 2006]. (b) Vitrail médiéval coloré par un mélange de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [Capobianco, 2018].

FIGURE 1.1 Exemples de colorations de verres par des éléments de transition

1.2 Coloration par des pigments

Les colorations par des éléments dissouts ont l'avantage de laisser le verre transparent si la teneur ou l'intensité de la coloration ne sont pas trop grandes. Pour l'application sous forme de glaçure sur céramique en revanche, la transparence n'est pas obligatoirement recherchée. Ainsi, les verres constituant les glaçures ou couvertes colorées de céramique peuvent être colorés par des pigments : des poudres colorées constituées le plus souvent d'oxydes métalliques sont mélangées au verre incolore. Lors de la fusion, ces grains d'oxydes sont seulement partiellement attaqués par le verre fondu, et il reste donc des cristaux colorés, typiquement de quelques microns de diamètre, dispersés dans le verre [Eppler et Eppler, 1994; Verger, 2016]. Les pigments utilisés dans les glaçures sont stables aux températures de fusion du verre : les pigments organiques et certains inorganiques utilisés dans d'autres domaines ne peuvent pas être utilisés. Le Tableau 1.1 montre des couleurs de pigments utilisés sur céramique.

$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{CaSnSiO}_5:\text{Cr}$	Co_2SiO_4	$(\text{Zr},\text{Pr})\text{SiO}_2$
			

TABLEAU 1.1 Exemples de glaçures ou couvertes de céramiques colorés par des pigments. Photos : [Verger, 2016](deux de gauche), [Eppler, 2003] (deux de droite)

Dans le cas des pigments présentés dans la Table 1.1, les cristaux colorés sont conservés lors de la fusion de la matrice vitreuse. Cependant, certaines colorations sont également liées à des cristaux qui se forment lors de la fabrication du verre ou de la glaçure, à partir des éléments

dissouts dans le verre. Cette cristallisation in-situ est nécessaire dans la production des rouges au cuivre et du rouge à l'or, ainsi que le jaune d'argent. Le mot "pigment" n'est alors plus utilisé en général. Ces colorations rouges au cuivre et les voies de synthèses sont détaillées dans la partie 1.6.

1.3 Colorations rouges dans les verres

1.3.1 Oxyde de fer cristallisé : glaçures opaques rouge brique



FIGURE 1.2 Glaçure "rouge tomate" colorée par 9 poids% Fe_2O_3 cuite à 1200°C avec un refroidissement lent [Post, 2015].

Une couleur rouge opaque peut être obtenue sur les céramiques grâce à la cristallisation in-situ d'oxyde de fer pendant l'étape de refroidissement lent du four. Cette couleur s'obtient grâce à une cuisson en atmosphère oxydante (four électrique) et pour de fortes concentrations en fer (5-10 poids% Fe_2O_3). Ces teintes rouge brique varient selon les températures utilisées et peuvent ressortir moins vives si le refroidissement est trop rapide ou mal maîtrisé [Finkelburg, 2020]. En atmosphère réductrice, les célèbres glaçures céladon (vertes pâles) sont produites avec le fer dilué.

1.3.2 Les glaçures chrome-étain rouges/roses opaques

Des pigments chrome-étain sont utilisés pour produire des rouge-roses foncés opaques, donc utilisés sur céramique uniquement. Par exemple à la Manufacture de Sèvres, la coloration "Rouge pink foncé" est produite avec la Malayaïte ($\text{CaSnSiO}_5:\text{Cr}$), et un autre pigment Chrome étain (cassitérite $\text{SnO}:\text{Cr}$) permet de produire un rose pâle [Verger, 2016].



FIGURE 1.3 Glaçure "rose Chrome-Etain" [Finkelburg, 2020].

1.3.3 Les sulfo-seleniure de cadmium Cd(S,Se) : le rouge vif le mieux maîtrisé

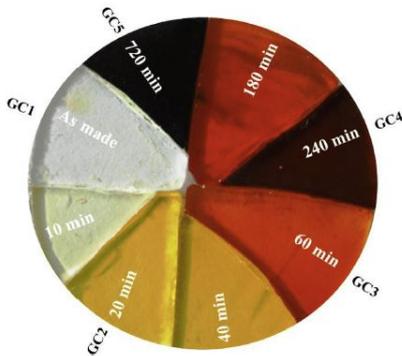


FIGURE 1.4 Verres colorés par différentes tailles de nano-particules de Cd(S,Se) [Munishwar *et al.*, 2018]

Pour l'utilisation sur céramique, la transparence est moins recherchée. Ainsi, on trouve des utilisations du Cd(S,Se) sous forme de pigments, qui sont partiellement conservés lors de la fusion. Le pigment a une stabilité jusqu'à environ 1000°C et était parfois protégé par un ajout à la glaçure de quelques % de Cd dissout [Eppler, 1987; Eppler et Eppler, 1994]. Les pigments commercialisés actuellement sont souvent des pigments dits encapsulés ou d'inclusion. Il s'agit d'un frittage entre le composé et de la poudre de zircone, ce qui permet d'utiliser les pigments "encapsulés" à des températures plus élevées. La stabilité des pigments Cd(S,Se) n'est donc plus limitante actuellement.

Le Cd(S,Se) utilisé pour les verres transparents est quant à lui produit grâce à la cristallisation in-situ des cristaux à partir des éléments dissouts. La Figure 1.4 montre le changement progressif de la coloration avec un traitement thermique successif proche de la température de transition vitreuse. On voit que, selon les tailles de ces nano-particules, on peut produire les teintes de jaune vif (diamètre 3.5-4 nm) à rouge vif (diamètre 5nm). Le Cd(S,Se) étant un composé semi-conducteur, l'énergie à partir de laquelle les photons sont absorbés est l'énergie de la bande interdite. Pour des nano-particules, cette énergie est modifiée par l'effet de confinement : les chromophores sont ici des quantum dots [Munishwar *et al.*, 2018]. Pour le rouge, la bande interdite optique est alors 2.01eV [Munishwar *et al.*, 2018]. La couleur est également dictée par le rapport soufre/selenium.

Le colorant rouge le plus utilisé, notamment dans les productions industrielles, est le Cd(S,Se). Il doit son utilisation massive à sa bonne reproductibilité et la pureté chromatique des teintes qu'il permet d'obtenir, du jaune citron au rouge coquelicot. Il a été synthétisé pour la première fois en 1910. Il est désormais largement utilisé en glaçures sur céramique, mais également pour produire des verres rouges transparents.

Bien que maîtrisé et facile d'utilisation, un défaut à ce colorant est sa toxicité. Le cadmium, si ingéré, s'accumule dans les reins et a des effets sur l'intégrité des os et le système respiratoire [Larsson et Wolk, 2015]. En 2015, l'UE a étudié la possible interdiction des couleurs au cadmium dans les peintures à l'huile pour cette raison [Commission Européenne, 2015]. L'utilisation en verre ou céramique alimentaire respecte les normes mais Turner *et al.* [Turner, 2019] alertent sur l'augmentation de relâchement de Cd dans le cas des objets endommagés, ainsi que pour les décors extérieurs fragiles (type verre à moutarde). Le cadmium peut également polluer les produits de recyclage.

1.3.4 Les rouges au cuivre et à l'or

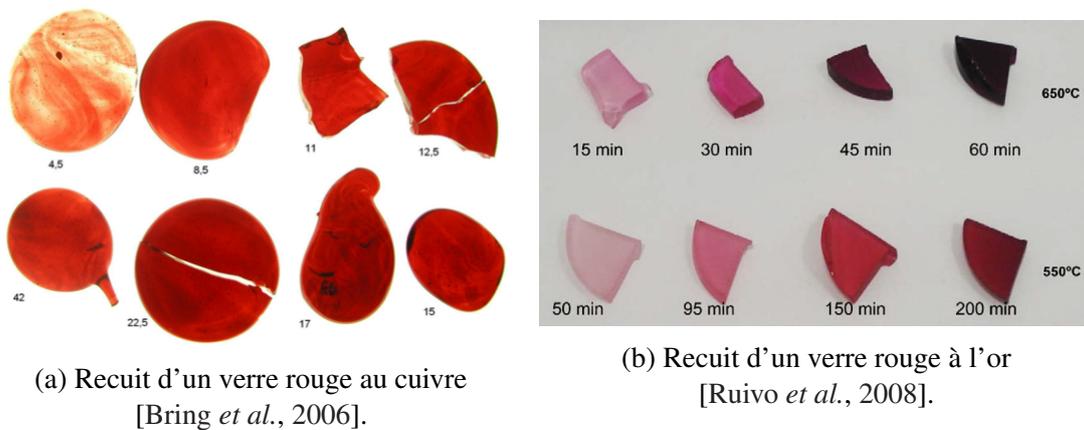


FIGURE 1.5 Développement des couleurs dues aux nano-particules de cuivre ou d'or

Comme le Cd(S,Se), les verres au cuivre et à l'or font partie des couleurs créées par la cristallisation in-situ de nano-particules. Cependant, contrairement aux pigments au cadmium, le mécanisme de coloration en jeu n'est pas l'absorption par un semi-conducteur, mais la résonance plasmon. Ce phénomène est expliqué dans la partie 1.6.2. La Figure 1.5 montre des essais de développement de la couleur avec des recuits juste en dessous ou juste au dessus de la température de transition vitreuse. On constate les différences de teintes obtenues avec le cuivre et l'or : le cuivre permet un rouge vif tirant vers l'orange alors que les nano-particules d'or ont tendance à produire du rouge tirant vers le rose.

Quelques exemples d'utilisation antique de verre rouge à l'or sont parvenus jusqu'à nous, comme la coupe romaine (4^{ème} siècle) de Lycurgue [Freestone *et al.*, 2007], qui doit sa couleur à des nano-particules d'un alliage or-argent. Il est courant de lire que son utilisation disparaît complètement jusqu'au 17^{ème} siècle, mais cela est démenti et discuté par [Verità et Santopadre, 2010] et [Louis, 2017]. En effet, [Verità et Santopadre, 2010] ont montré que des tesselles de mosaïques roses de neuf églises romaines construites entre le 4^{ème} et le 12^{ème} siècle sont colorées par des particules d'or ou d'alliage or-argent. Des écrits islamique mentionnent la production de rouge à l'or dans la période médiévale, cependant les analyses de verres rouges

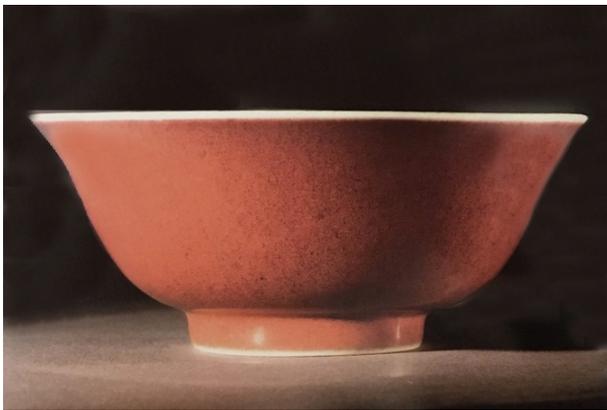
de cette période montrent systématiquement que le cuivre est le colorant, y compris dans les vitraux des cathédrales [Freestone *et al.*, 2007]. Entre le 15^{ème} et le 16^{ème} siècle, des recettes écrites italiennes montrent que la production de verre rouges à l'or était pratiquée, quoique délicate [Louis, 2017]. L'invention du "Pourpre de Cassius" et les travaux de Johann Kunckel, à la fin du 17^{ème} siècle, marquent un tournant dans l'histoire du verre rouge à l'or. La fabrication du Pourpre de Cassius consiste à dissoudre l'or dans de l'eau régale ($\text{HNO}_3 + 3 \text{HCl}$), qui précipite ensuite sous forme de nano-particules rouges en réagissant avec des sels d'étain. Kunckel utilise le Pourpre de Cassius et parvient à une production plus aisée de verre rouge à l'or. Ce n'est qu'au 19^{ème} siècle pourtant que l'utilisation de l'or comme colorant rouge dans les verres se répand réellement en Europe et aux Etats-Unis. Un pic de production est atteint dans la seconde moitié du 19^{ème} siècle en Angleterre, avec toute une variété de teintes, du rouge "rubis" au rose "cranberry". Plus de détails sur l'Histoire du verre rouge à l'or sont donnés par [Louis, 2017]. Aujourd'hui largement remplacé par le rouge au Cd(S,Se), il est tout de même utilisé pour le flaconnage de luxe et sur des céramiques d'art ou d'artisanat.

Concernant les verres rouges au cuivre, les objets archéologiques sont nombreux. L'utilisation actuelle se concentre également sur le luxe et l'art, que ce soit pour les verres transparents ou les céramiques, et sont toujours colorées par des nano-particules de cuivre métallique. Cependant, dans les objets archéologiques, les analyses montrent fréquemment des cristaux de cuprite Cu_2O et non de cuivre métallique. En effet, la cuprite étant un semi-conducteur (bande interdite optique 2.1eV [Malerba *et al.*, 2011]), elle apporte des colorations rouge vif à orange au verre.

1.4 Histoire des verres et des glaçures rouges au cuivre

La coloration rouge des verres par l'ajout de cuivre a été utilisée depuis les débuts de la manufacture humaine de verres, puisqu'on trouve des verres opaques rouges daté du 15^{ème} siècle avant JC en Mésopotamie [Barber *et al.*, 2010; Vandiver, 1982] et datés du 14^{ème} avant J.C. en Egypte [Barber *et al.*, 2010]. Avec une continuité très incertaine, les verres opaques rouges sont utilisés au moins jusqu'à l'époque médiévale, puisqu'on la trouve, de manière non-exhaustive, dans des verres romains (tesselles de mosaïques notamment) [Bandiera *et al.*, 2020; Barber *et al.*, 2010; Barca *et al.*, 2016; Boschetti *et al.*, 2017; Maltoni et Silvestri, 2018; Santagostino Barbone *et al.*, 2008; Tesser *et al.*, 2020], des émaux sur métaux et des perles celtiques [Brun *et al.*, 1991], et enfin comme colorant de certains vitraux de cathédrales médiévales, en couche très fine par dessus une vitre incolore [Kunicki-Goldfinger *et al.*, 2014]. En Asie du Sud également (Inde, Thaïlande, Sri Lanka), des perles colorées par Cu^0 ou par Cu_2O sont retrouvées [Dussubieux *et al.*, 2013; Klysubun *et al.*, 2011; Welter *et al.*, 2007]. Avant le 17^{ème} siècle, la quasi totalité des verres rouges sont colorés grâce à du cuivre, avec de rares exceptions pour des colorations liées à des nano-particules d'or [Barber *et al.*, 2010; Verità et Santopadre, 2010].

C'est d'autre part en Chine qu'apparaît l'utilisation du rouge au cuivre comme glaçure sur céramique. Bien que des productions sont attestées durant la dynastie Tang (618-690) et Song (960-1279), elles deviennent plus courantes à la fin de la dynastie Yuan (1271-1368), et atteignent leur apogée pendant la dynastie Ming (1368-1644). Un exemple d'une telle céramique est montrée en Figure 1.6a. Vers la fin de cette dynastie cependant, les procédés de fabrication semblent perdus [Jia *et al.*, 2021]. Une re-apparition a lieu ensuite en Chine, en particulier pendant le 18^{ème} siècle (dynastie Qing), durant lequel la vénération du passé était courante [Maxwell, 2017]. Au début des contacts européens avec la Chine liés à la colonisation de l'Asie, des céramiques sont importées de Chine à partir du 17^{ème} siècle, nourrissant le goût de l'exotique émergeant en Europe. Dès lors, des recherches sont menées en Europe pour reproduire les effets des céramiques chinoises rouges, ce qui s'inscrit donc dans le courant artistique Orientaliste. On peut citer la manufacture de Sèvres en France, ou encore au Royaume-Uni plusieurs grands ateliers de céramique (Ruskin, Moorcroft, Royal Doulton) [Maxwell, 2017]. Les recherches sont fructueuses puisque les ateliers arrivent à des effets se rapprochant des rares objets chinois. Cependant, la difficulté de la reproduction et le caractère imprévu des effets colorés (mélanges de bleus et de rouge dans les flambés par exemple, Fig. 1.6b) gênent la production, tout en ajoutant au mythe et à la désirabilité des rouges au cuivre. A présent, les glaçures rouges au cuivre ne sont produites que rarement par ces anciennes manufactures, et restent des objets produits dans des ateliers d'artistes, avec un certain taux d'échec et d'effets imprévus.



(a) Bol de porcelaine rouge au cuivre chinoise de la période Xuande (1426-1435) [Scott *et al.*, 1992].



(b) Exemple de glaçure moderne présentant le mélange de coloration appelé "Flambé" [Turner, 2012].

FIGURE 1.6 Exemples de glaçures rouges au cuivre

1.5 Le cuivre ionique dans les verres

1.5.1 Colorations amenées par les ions Cu^{2+} dispersés

Dans le cas des colorations bleues et vertes, le cuivre est présent dans le verre sous forme d'ions dispersés, et entourés d'atomes d'oxygènes comme plus proches voisins. Leur état d'oxydation, le nombre de voisins, la géométrie adoptée autour de l'élément colorant est cruciale pour comprendre l'origine de la couleur. Le cuivre Cu, de configuration électronique $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$, a deux états d'oxydation courants : (+II) et (+I).

Dans les verres, ces deux ions n'ont pas le même environnement structural : on considère généralement que le Cu^{2+} est entouré de six atomes d'oxygènes formant un octaèdre déformé [Bäck *et al.*, 2019; Gomez *et al.*, 2010; Volotinen, 2007]. Selon l'étude EXAFS de Bäck *et al.*, dans cet octaèdre, les distances Cu-O sont entre 1.89 et 1.92 Å pour les 4 oxygènes les plus proches, et entre 2.20 et 2.24 Å pour les deux oxygènes plus éloignés. Les ions Cu^+ sont dans les verres en coordination 2 selon des mesures EXAFS [Bäck *et al.*, 2019; Lee *et al.*, 2000] et des simulations de spectres XANES [Maurizio *et al.*, 2000], avec des distances Cu-O variant entre 1.79 et 1.84 Å. Ces études, ainsi que l'étude de spectroscopie optique de Gomez *et al.* [Gomez *et al.*, 2010], suggèrent que ce site est centro-symétrique, donc que l'angle O-Cu⁺-O est de 180°. Dans des verres contenant uniquement le degré d'oxydation Cu^+ préparés par échange d'ions (échange Na-Cu), Lee *et al.* observent cependant que pour les verres les plus concentrés en cuivre, l'environnement de Cu^+ passe d'une coordination 2 à 4, avec des distances Cu-O qui augmentent jusqu'à 1.91 Å.

Les deux types d'ions cohabitent généralement dans les verres dopés au cuivre. Leur rôle respectifs dans la formation de la couleur peut être compris dans le cadre de la théorie du champ cristallin [Burns, 1993] pour Cu^{2+} et expliqué par des transitions électroniques dans l'UV pour Cu^+ .

Théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin décrit bien les colorations dues aux éléments de transition, dont fait partie le cuivre. Ces éléments ont des orbitales atomiques (OA) d partiellement occupées. Les répartitions des densités électroniques sont montrées en Fig. 1.7 pour ces OA d . Elles sont dégénérées dans le cas d'un ion sans interaction avec son environnement. En revanche, en présence de ligands, la disposition des atomes entourant le métal induit une levée de dégénérescence. Par exemple, en géométrie octaédrique, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ interagissent d'avantage avec les atomes d'oxygène de l'octaèdre du fait de leur symétrie. Elles sont donc plus déstabilisées que les d_{xy} , d_{yz} , et d_{xz} . Deux niveaux d'énergie apparaissent, nommées t_{2g} et e_g d'après leurs symétries (Fig.1.8). La différence d'énergie entre les deux niveaux t_{2g} et e_g est l'énergie du champ cristallin ($10Dq$) qui peut être évaluée par spectroscopie d'absorption optique.

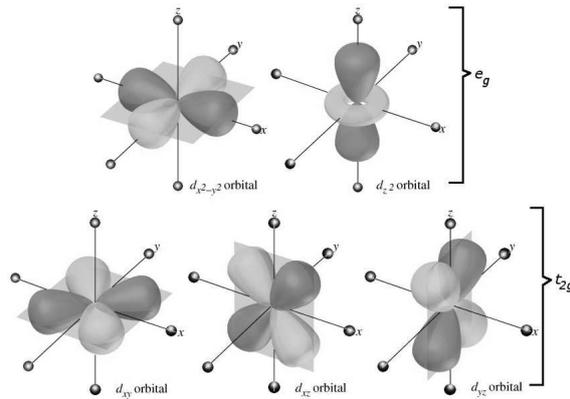


FIGURE 1.7 Orbitales d dans un environnement octaédrique. Les sphères sur les axes représentent les atomes d'oxygène de l'octaèdre [Toth, 2013].

La configuration électronique de l'ion cuivrique Cu^{2+} est $[\text{Ar}]3d^94s^0$. Sa configuration électronique en champ cristallin est $(t_{2g})^6(e_g)^3$, donc avec un trou dans les orbitales électroniques e_g . Une transition d'un électron du niveau t_{2g} à e_g est possible, sans retournement de spin (Fig. 1.8). Cette transition s'accompagne de l'absorption d'un photon. On appelle "transition $d-d$ " ce type d'évènement. Autorisée de spin, mais interdite par la règle de symétrie de Laporte ($\Delta l = \pm 1$), l'absorption est relativement peu intense, mais tout de même présente (classiquement les coefficients d'absorption molaire sont entre 1 et $1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Pour le Cu^{2+} , l'énergie du photon absorbé se situe dans la gamme des longueurs d'onde du visible, dans les rouges, entre 10000 cm^{-1} et 15000 cm^{-1} . La couleur complémentaire bleue à vert-bleue est donc perçue. Hunault *et al.* [Hunault et Loisel, 2020] évalue un coefficient d'absorption molaire de Cu^{2+} dans un silicate sodo-calcique à partir de mesures couplées d'absorption optique et de spectroscopie d'absorption des rayons-X : $\epsilon_{\text{max}}(\text{Cu}^{2+})=32 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

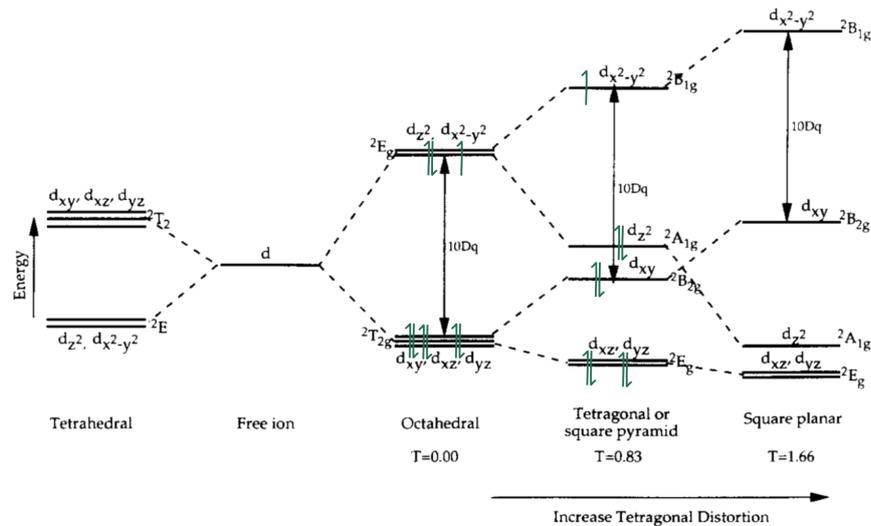


FIGURE 1.8 Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes géométries du champ cristallin [Bae et Weinberg, 1994].

Effet Jahn-Teller

Le cas d'une coordination octaédrique idéale a été présenté jusqu'ici. Cependant, la configuration électronique du Cu^{2+} peut avoir une influence sur la géométrie même du site. En effet, en configuration $4s^0 3d^9$, les orbitales sont peuplées de manière asymétriques, puisqu'il y a un nombre impair d'électrons dans les orbitales dégénérées e_g . Cela constitue une instabilité et un gain énergétique peut être amené par la levée de dégénérescence du niveau anisotrope e_g . Une déformation de l'octaèdre a précisément cet effet et est appelé déformation Jahn-Teller. L'élongation axiale

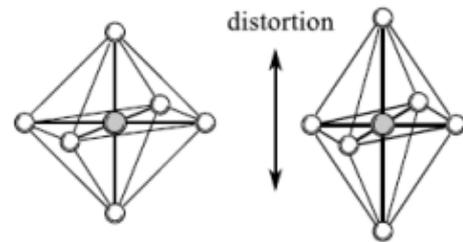


FIGURE 1.9 Déformation Jahn-Teller. (gauche) octaèdre non déformé ; (droite) élévation selon l'axe tétragonal d'un octaèdre.

schématisée en Fig. 1.9 permet par exemple de diminuer l'interaction entre les oxygènes et l'orbitale d_{z^2} . Cette élévation, dite "déformation tétragonale", est la plus courante dans les environnements octaédriques, mais certains minéraux peuvent présenter des sites du cuivre avec une compression axiale. Le diagramme d'énergie obtenu, qui dépend du degré de distorsion T , est tracé en Fig. 1.8. Si l'élongation est poussée à l'extrême, on obtient alors une géométrie "plan carré", avec les niveaux d'énergies d_{z^2} et d_{xy} inversés. L'effet d'une élévation tétragonale sur un spectre d'absorption optique sera l'élargissement de la bande d'absorption, qui devient la somme de trois gaussiennes et peut donc présenter des asymétries. En effet, trois transitions sont possibles : d_{xz} ou $yz \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$. La première transition est plus probable puisque son niveau de départ est dégénéré. L'absorption qu'elle apporte sera deux fois plus intense que pour les deux autres transitions.

1.5.2 Spectres optiques des verres contenant Cu^{2+} et Cu^+

Dans le cas de l'ion cuivreux Cu^+ , $[\text{Ar}]3d^{10}4s^0$, les niveaux d sont entièrement remplis, donc aucune transition $d-d$ n'est possible. Sa présence n'induit ainsi pas de coloration dans le visible. Cependant, d'autres phénomènes d'absorption peuvent avoir lieu, induisant des bandes d'absorption dans l'UV, dont la queue de bande peut dépasser dans le visible et modifier la couleur perçue. Plusieurs phénomènes sont décrits dans la littérature. Les caractéristiques de ces différentes transitions sont regroupées dans le Tableau 1.2.

Transitions interconfigurationnelles du Cu^+

Au sein de la structure électronique du Cu^+ , des transitions avec absorption de photon $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$ et $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p^1$ sont rapportés dans la littérature (voir Tableau 1.2). Ces transitions sont étudiées dans le cas de matériaux très peu absorbants par ailleurs. L'intensité des absorptions $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$ est plus faible que celle des $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p^1$, car la première est interdite par la règle de symétrie de Laporte ($\Delta l = \pm 1$), ce qui n'est pas le cas de la deuxième. Simonetti et McClure [Simonetti et McClure, 1977] attribuent ainsi un pic d'absorption très intense mesuré dans l'UV à la transition autorisée $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p^1$ mais précise qu'il peut également s'agir de transferts de charge avec l'oxygène.

Transferts de charge avec l'oxygène (OMCT)

Le transfert d'un électron de l'oxygène O^{2-} à l'ion métallique qui est son premier voisin (Cu^+ ou Cu^{2+}) s'accompagne également de l'absorption d'un photon dans l'UV. On appelle ces transitions "oxygen-metal charge transfer" : OMCT. C'est, de manière beaucoup plus courante, les absorptions optiques qui expliquent les fronts d'absorption UV des verres qui contiennent des métaux de transition, même à l'état de traces. En effet, de très faibles concentrations suffisent puisque cette absorption, autorisée de spin et par la règle de Laporte, est très intense.

Transferts de charges d'intervalence (IVCT)

Möncke et Ehrt [Möncke et Ehrt, 2021] expliquent d'autre part un décalage du front UV vers les grande longueurs d'onde par l'apparition de transferts de charges d'intervalence (ou Intervalence Charge Transfer : IVCT) entre le Cu^+ et le Cu^{2+} , favorisés par un clustering des ions cuivre au sein du verre. En effet, les IVCT sont rendues possibles par la proximité des ions de différentes valences : c'est le cas lorsque les polyèdres formés par les oxygènes entourant le métal partagent une arête. L'intensité de l'absorption n'est alors pas directement proportionnelle à la concentration de chacune des espèces, mais à la quantité de paires $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ [Burns, 1993]. Les pic d'absorption des IVCT sont larges, et 1 à 3 fois plus intense que les transitions $d-d$ correspondantes [Burns, 1993]. L'augmentation de la température est associé à la diminution de l'intensité, ce qui sert souvent pour diagnostiquer la présence

d'IVCT. Mattson et Rossman [Mattson et Rossman, 1987] précisent cependant que cette façon de vérifier la présence d'IVCT se base sur des observations empiriques pour les IVCT Fe^{2+} - Fe^{3+} , et que cela n'est pas systématiquement attendu des IVCT. La caractéristique la plus fiable est alors la largeur particulièrement importante des bandes d'absorption associées aux IVCT.

Diffusion par des colloïdes de CuO

Perez *et al.* [Pérez-Robles *et al.*, 1999] observe également l'apparition de l'absorption proche de l'UV avec une concentration de cuivre croissante dans des silicates préparés par voie sol-gel, et l'attribuent à la formation de cristaux de Tenorite CuO (rayon 30nm). Ils modélisent la forme de cette bande en utilisant la théorie de Mie, qui est expliquée succinctement dans la partie 1.6.2.

Conséquences sur les spectres d'absorption optique

Le rôle déterminant de cette bande UV dans la teinte bleue ou verte du verre a été décrite par Bae *et al.* [Bae et Weinberg, 1994] et par Khawaja *et al.* [Khawaja *et al.*, 1985], dans des verres de phosphate. Ils constatent notamment le déplacement du minimum d'absorption avec le redox du cuivre. De même, dans des verres calcium-phosphate, Jiménez *et al.* [Jiménez, 2016] montrent un décalage vers les petites énergies de cette bande UV avec l'augmentation de la concentration de Cu^+ . Le décalage en énergie, dans leur cas, est proportionnel à la distance moyenne entre les ions Cu^+ .

Même si l'équilibre $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ semble important pour la formation de la couleur, on trouve aussi dans la littérature des études qui soulignent l'effet des compositions verrières sur l'environnement du Cu^{2+} . Ainsi, Singh et Kumar [Singh et Kumar, 1995] interprètent les variations de couleurs comme le déplacement de la bande visible du Cu^{2+} , et approche le problème avec la théorie du champ cristallin. Ils trouvent que l'intensité du champ cristallin pour Cu^{2+} varie dans des silicate alcalins selon la nature de l'alcalin ajouté (passe de 11600 cm^{-1} à 16500 cm^{-1}). On constate à travers les différentes études un déplacement de la bande du Cu^{2+} avec la nature de la matrice vitreuse : elle est maximale à 12700 cm^{-1} pour des verres silicatés selon Singh et Kumar [Singh et Kumar, 1995], à 11000 cm^{-1} pour les verres de phosphate de Bae [Bae et Weinberg, 1994], et à 13800 cm^{-1} pour des borates de plomb de Zhou *et al.* [Zhou *et al.*, 1993].

energie de la transition (cm-1)	ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)	remarque	matériau étudié	Article
Cu⁺ 3d → 4s	41 000		verre SiO ₂	[Debnath et Das, 1989]
29-38 000			verre SiO ₂	[Fujimoto et Nakatsuka, 1997]
40 000			halures alcalins (cristaux)	[Simonetti et McClure, 1977]
Cu⁺ 3d → 4p	36 300		verre Si-Al-Na	[Gomez <i>et al.</i> , 2010]
57 000		(ou OMCT)		[Simonetti et McClure, 1977]
OMCT	38 500	O 2p → Cu ²⁺ 4s	spinelles ZnCuAlO	[Le Nestour <i>et al.</i> , 2007]
22 200		O 2p → Cu ²⁺ 3d	spinelles ZnCuAlO	[Le Nestour <i>et al.</i> , 2007]
42 500	12 000-15 000	O → Cu ²⁺	verre SiO ₂	[Möncke et Ehrt, 2021]
41 666	200-4 000	O → Cu ⁺	verre SiO ₂	[Möncke et Ehrt, 2021]
57 000		(ou 3d → 4p)		[Simonetti et McClure, 1977]
>36 500			verre Si-Al-Na	[Gomez <i>et al.</i> , 2010]
IVCT	23 500		sel de Chevreult	[Inoue <i>et al.</i> , 1999]
20 000			sel de Chevreult	[daSilva <i>et al.</i> , 2002]
		front d'absorption déplacé dans le visible	verre SiO ₂	[Möncke et Ehrt, 2021]
Diffusion par des clusters de CuO	À partir de 20 000	front d'absorption doux	SiO ₂ sol-gel	[Pérez-Robles <i>et al.</i> , 1999]

TABLEAU 1.2 Caractéristique des phénomènes d'absorption dans l'UV ou visible proche de l'UV décrits dans la littérature pour les ions Cu⁺ et Cu²⁺.

Des variations de couleur peuvent donc être liées à des modifications de la bande d'absorption des Cu^{2+} ou à un changement de l'absorption dans l'UV, qui induit une modification d'absorption dans le visible. La bande d'absorption de Cu^{2+} peut être modifiée par :

- (a) des changements dans l'intensité du champ cristallin liés à des effets de composition ;
- (b) des modifications dans la déformation des sites, par effet Jahn-Teller, qui alors déforment la bande vers 12700 cm^{-1} .

L'absorption dans l'UV et le bleu, selon l'état des connaissances actuelles, pourrait être modifiée par :

- (a) le déplacement de l'équilibre redox du cuivre vers Cu^+ , et donc de l'intensité des transitions $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$ ou $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p^1$, ou des transferts de charge $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{O}$;
- (b) l'apparition de transferts de charges d'intervalence (IVCT) proches de l'UV avec l'augmentation de la concentration, rendue possible par le rapprochement des cuivres entre eux et la présence de plusieurs états d'oxydation ;
- (c) la formation de clusters ou de nano-cristaux de tenorite CuO , favorisés par l'augmentation de la concentration en cuivre. Les clusters jouent alors le rôle de diffuseurs de Mie, ce qui provoque une absorption de certaines longueurs d'ondes, dans l'UV et dans le visible proche de l'UV.

1.6 Le cuivre cristallisé dans les verres

1.6.1 Les rouges au cuivre : de multiples colorations

Les objets colorés par le cuivre cristallisé sont d'une diversité intéressante, qui révèle les multiples phénomènes mis en jeu dans leurs fabrications. Les observations sur les inhomogénéités et les différentes teintes peuvent servir de points de départ pour s'interroger sur les mécanismes qui provoquent ces différences.

Variabilité des glaçures rouges au cuivre



FIGURE 1.10 Glaçures au cuivre sur céramique de la manufacture Ruskin (Grande Bretagne). Photos prises au Birmingham Museum and Art Gallery.

Les glaçures rouges au cuivre sont souvent assez reconnaissables car elles mélangent le rouge résultant de la présence de nano-particules de Cu^0 et le bleu ou le vert lié aux ions Cu^{2+} . Le rouge au cuivre "flammé" ou "flambé" désigne par exemple l'effet de traînées bleues montrées sur la Figure 1.10 à gauche. De même, des points verts ou bleus apparaissent souvent aux endroits contenant des grains de cuivre plus gros que les autres, et la glaçure est plus fine sur ces zones [Tichane, 1998] (photo du milieu). Certaines préparations cependant permettent une coloration rouge plus uniforme (photo de droite).

Il est courant de voir une décoloration totale localisée aux endroits où la glaçure est plus fine, sur les bords des pièces, voire de la pièce entière, qui est alors considérée comme ratée. Robert Tichane [Tichane, 1998] mentionne qu'une cuisson à trop haute température ou excessivement prolongée conduit à une décoloration des pièces. Il attribue cela à la volatilisation du cuivre, mais sans vérifications expérimentales.

Les nano-particules de Cu^0 observées dans des glaçures peuvent être réparties selon deux

types de taille, présentes ensemble dans la glaçure : certaines sont de l'ordre de 10 à 50 nm, tandis que des plus grosses, entre 70 et 150 nm, contribuent également à la couleur [Cuvelier *et al.*, 2012; Sciau *et al.*, 2016]. Selon [Cuvelier *et al.*, 2012], la répartition des particules est homogène et sans différences de tailles selon la profondeur de la glaçure.

Différents verres massif rouge et orange au cuivre

Comme mentionné précédemment, les verres peuvent être colorés en rouge ou orange par deux types de cristaux de cuivre : le cuivre métallique Cu^0 ou la cuprite Cu_2O . La Figure 1.11 présente les différents résultats colorés atteints par le cuivre métallique, tandis que la Figure 1.12 présente la même chose pour la cuprite.



FIGURE 1.11 Illustration des différentes colorations possibles dues à la cristallisation de cuivre métallique au sein du verre. (a) Essai de laboratoire de Bring [Bring *et al.*, 2006] (b) Tesselles de mosaïques romaines étudiées par Maltoni *et al.* [Maltoni et Silvestri, 2018] et par Bandiera [Bandiera *et al.*, 2020] (c) Bloc d'aventurine vénitienne, datée d'avant 1858, Musée du verre de Murano [Moretti *et al.*, 2013].

Selon les tailles des particules de cuivre métallique cristallisé, les résultats sont appelés différemment : lorsque les particules sont bien plus petites que les longueurs d'ondes visibles, entre 5 et 50 nm, le verre est transparent et est souvent appelé verre "rubis" rouge [Bring *et al.*, 2006; Franco *et al.*, 2015; Karlsson *et al.*, 2013; Nakai *et al.*, 1999; Quaranta *et al.*, 2004]. Le plupart des échantillons archéologiques (tesselles de céramique antiques, perles...) sont en revanche opaques, et présentent des couleurs variant de rouge vif à brun. Ces verres là sont nommés "hématione" ou "rouge opaque" dans la littérature, et contiennent des cristaux souvent facettés, entre 60 nm et 1 μm généralement [Bandiera *et al.*, 2019; Barber *et al.*, 2010; Brun *et al.*, 1991; Silvestri *et al.*, 2012], et plus rarement jusqu'à 10 μm [Dussubieux *et al.*, 2013]. Enfin, des cristaux micrométriques (1 μm à 30 μm selon [Moretti *et al.*, 2013]; 500 μm à 1 mm selon [Santagostino Barbone *et al.*, 2008]) permettent un verre brun pailleté appelé "Aventurine", qui imite le minéral du même nom, grâce à une croissance des cristaux de cuivre durant plusieurs jours.

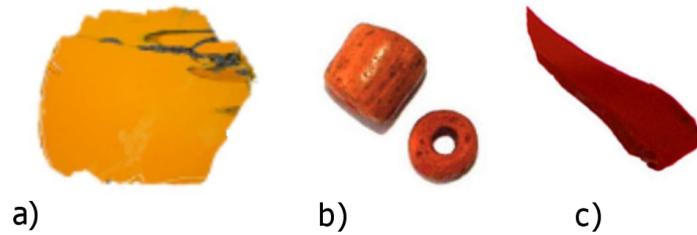


FIGURE 1.12 Illustration des différentes colorations liées à différentes tailles de cuprite cristallisée. (a) et (c) Tesselle de mosaïques romaine étudiée par Maltoni *et al.* [Maltoni et Silvestri, 2018] et par Bandiera [Bandiera *et al.*, 2020] (b) Perles du IV^{ème}-V^{ème} siècle trouvées en Asie du Sud [Dussubieux *et al.*, 2013]

Les verres colorés par la cuprite cristallisée sont quant à eux toujours opaques : aucune mention de verres transparents colorés par la cuprite n'est faite dans la littérature. Il n'est pas clair s'il s'agit d'une limitation technique ou non, mais l'écrasante majorité des verres colorés par la cuprite sont des verres anciens, plus souvent opaques. La présence de cuprite est corrélée à des compositions très riches en cuivre (>5 poids%) et contenant du plomb (le plus souvent >15 poids%). Les tailles des cristaux sont très diverses ici aussi, puisque certains font quelques centaines de nm (minimum 60 nm [Barber *et al.*, 2010; Gross *et al.*, 2019]), souvent facettés ; et les plus gros sont des dendrites dont l'étendue va jusqu'à 150 μm [Bandiera *et al.*, 2019]. La taille des cristaux de Cu_2O modifie leur coloration : les plus grosses sont rouges vif et les particules nano-métriques sont généralement présentes dans les échantillons orange [Ahmed et Ashour, 1977; Gross *et al.*, 2019]), mais il y a des exceptions [Barber *et al.*, 2010; Vandiver, 1982].

Parmi les particules les plus grosses, la plupart sont de forme dendritiques. La coloration rouge vif amenée par la cuprite est souvent nommée "sealing wax", car elle rappelle la couleur des sceaux de cire rouge. Cependant, le terme est aussi utilisé pour les colorations par le cuivre métallique opaques. En effet, Bandiera [Bandiera *et al.*, 2020] a montré à partir de mesures de colorimétrie quantitative issues de la spectroscopie d'absorption optique que des verres colorés par la cuprite et par le cuivre métallique pouvaient être indiscernables (Fig. 1.11(b) et 1.12(c)) : cette proximité des colorations a créé une confusion, et les deux types de verres sont parfois appelés "sealing wax".

1.6.2 Mécanismes de coloration

L'absorption résonnante des colloïdes de Cu⁰

La coloration par les nano-particules de cuivre a cela de particulier que la couleur obtenue est très différente de la couleur du cuivre massif. Il s'agit donc d'une coloration dite "physique", possible uniquement grâce à la taille nanométrique des cristaux. Un résumé du phénomène d'absorption par résonance plasmon est décrit ici.

Un plasmon est défini comme une onde d'oscillation longitudinale collective de nombreuses charges électriques, qui crée des charges de surface (Fig. 1.13)[Guidez et Aikens, 2014].

Cette excitation est provoquée par une onde électromagnétique incidente, accompagnée de l'absorption de celle-ci, et nécessite un nombre suffisant de charges électriques mobiles dans le matériau : c'est donc possible dans les plasmas, mais aussi dans les métaux possédant suffisamment d'électrons de conduction. C'est le cas pour l'or, l'argent et le cuivre.

Les ondes électromagnétiques sont transverses, tandis que le plasmon est une oscillation longitudinale. L'excitation du plasmon par le photon est donc impossible sauf à l'interface avec un milieu diélectrique ou dans des nano-grains métalliques dans un milieu diélectrique, car l'isotropie du milieu est levée [Lafait *et al.*, 2009].

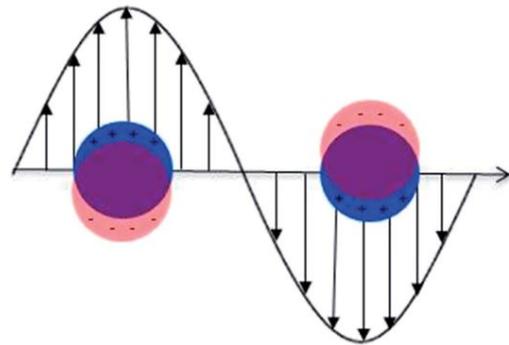


FIGURE 1.13 Schéma montrant les oscillations collectives d'électrons [Guidez et Aikens, 2014].

Afin d'expliquer le spectre optique des colloïdes de Cu⁰, il faut séparer la discussion selon les tailles des cristaux, que l'on considèrera toujours sphériques et dilués donc sans interactions entre eux :

- (a) Pour les très petite tailles ($d < 2$ nm), une description quantique est nécessaire [Guidez et Aikens, 2014];
- (b) Pour les tailles entre 2 nm et 50 nm environ, l'absorption est dominée par le phénomène d'absorption par excitation des plasmons de surface. La description quantique mais aussi la théorie classique de l'électromagnétisme (dérivée des équations de Maxwell) expliquent les spectres [Bohren et Huffman, 1983; Cuvelier *et al.*, 2012].

Ainsi, le modèle de Maxwell-Garnett donne :

$$\alpha(\lambda) = \rho_{Vol} \cdot \frac{6\pi}{\lambda} \cdot \sqrt{\varepsilon_m} \cdot \text{Im} \left[\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \right] \quad (1.1)$$

où $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption (cm^{-1}), ρ_{Vol} la fraction volumique des inclusions, et ε_i et ε_m respectivement les fonctions diélectrique de l'inclusion métallique (complexe) et du milieu diélectrique (réelle). $\text{Im}[\]$ représente la partie imaginaire. Les fonctions diélectriques ε_i et ε_m dépendent elles-même de la longueur d'onde. Ainsi, dans certains matériaux (comme l'or, l'argent et le cuivre), le dénominateur $\varepsilon_i + 2\varepsilon_m$ peut s'annuler, et l'absorption devient très grande. On parle de condition de résonance :

$$\varepsilon_i = -2\varepsilon_m \quad (1.2)$$

Pour des particules de cuivre dans un silicate, la résonance est prévue à 570 nm [Lafait *et al.*, 2009]. L'efficacité de l'absorption est grande, puisque les coefficients d'extinction molaires sont bien plus importants que la plupart des autres types d'absorption optique. Par exemple, le coefficient d'extinction de nanoparticules d'or de 10 nm est autour de 10^9 - 10^{10} $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (comparé à 1-1000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour les transitions *d-d*) [Park *et al.*, 2014].

L'équation 1.2 donne l'impression que la longueur d'onde du pic d'absorption ne dépend pas de la taille des particules. En réalité, la fonction diélectrique des particules est modifiée avec le confinement des électrons. La fonction diélectrique du cuivre massif mesurée par [Babar et Weaver, 2015; Palik, 1998] peut être utilisée avec une correction qui permet de prendre en compte le confinement électronique (modèle de Drude) et les transitions interbandes (bande de valence *d* → bande de conduction *s*).

- (c) Au delà de 50 nm, il faut considérer en plus de l'absorption, le terme de diffusion, qui participe également à la couleur. On parle d'extinction de la lumière :

$$\alpha_{ext}(\lambda) = \alpha_{abs}(\lambda) + \alpha_{diff}(\lambda) \quad (1.3)$$

A nouveau, cette extinction peut être approximée par la théorie classique de l'électromagnétisme : la théorie de Mie permet de calculer $\alpha_{abs}(\lambda)$ et $\alpha_{diff}(\lambda)$, sous la forme d'une somme des contributions de tous les modes de vibration des électrons. Il faut noter que cette théorie de Mie explique également la résonance décrite au point précédent [Acharya, 2017; Bohren et Huffman, 1983].

La Figure 1.14 montre les résultats des simulations réalisées par Cuvelier *et al.* [Cuvelier *et al.*, 2012], qui correspondent bien aux spectres expérimentaux. D'autres auteurs [Brun *et al.*, 1991; Drünert *et al.*, 2018; Quaranta *et al.*, 2004] ont également réalisé des simulations similaires. En comparaison avec les spectres expérimentaux, cela permet de déterminer une taille approximative des particules. Cependant, il peut y avoir un mélange de plusieurs tailles

de particules, auquel cas les résultats des simulations donnent des résultats moins probants [Cuvelier *et al.*, 2012].

En comparaison avec les particules d'or ou d'argent, le pic plasmon pour le cuivre est moins bien défini, car sa fréquence est plus proche de l'énergie à partir de laquelle les transitions interbande se produisent (bande de valence $d \rightarrow$ bande de conduction s), à 590 nm pour le cuivre. L'absorption pour les longueurs d'onde en dessous de ce seuil est donc due à ces transitions (Fig. 1.14)[Lafait *et al.*, 2009; Zheng *et al.*, 2019].

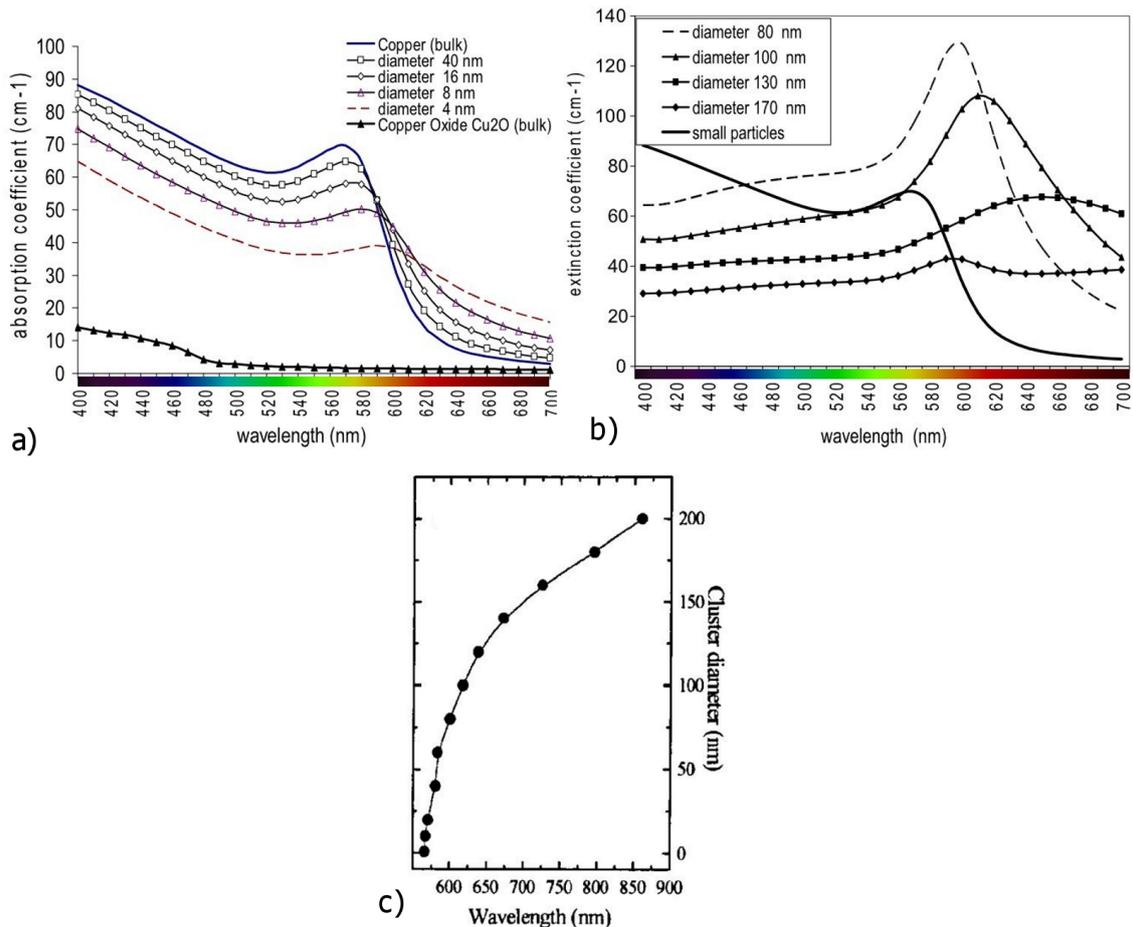


FIGURE 1.14 (a) et (b) Evolution des spectres d'absorption optiques de nano-particules de cuivre, calculés en utilisant la théorie de Mie, pour $\rho_{Vol} = 2 \cdot 10^{-4}$ et une épaisseur de $150 \mu\text{m}$ [Cuvelier *et al.*, 2012] (c) Evolution de la position du maximum d'absorption avec la taille des particules [Quaranta *et al.*, 2004].

L'absorption à seuil des cristaux de cuprite

L'absorption de la lumière par la cuprite est liée à son caractère semi-conducteur : les longueurs d'onde d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite sont absorbées en excitant un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. La Figure 1.15 montre la structure électronique de la cuprite calculée avec la Density Functional Theory (DFT). On y voit que le gap est direct, et est calculé ici à 2.01 eV (616.8 nm). Cependant plusieurs

études d'absorption optique, décrites dans [Malerba *et al.*, 2011], le mesurent autour de 2.1 eV (590.4 nm). Selon [Malerba *et al.*, 2011], l'énergie de la bande interdite est 2.09 eV (593.2 nm), et 2.17 eV (571.3 nm) selon [Huang *et al.*, 2018]. Cela donne à la cuprite sa coloration rouge vif.

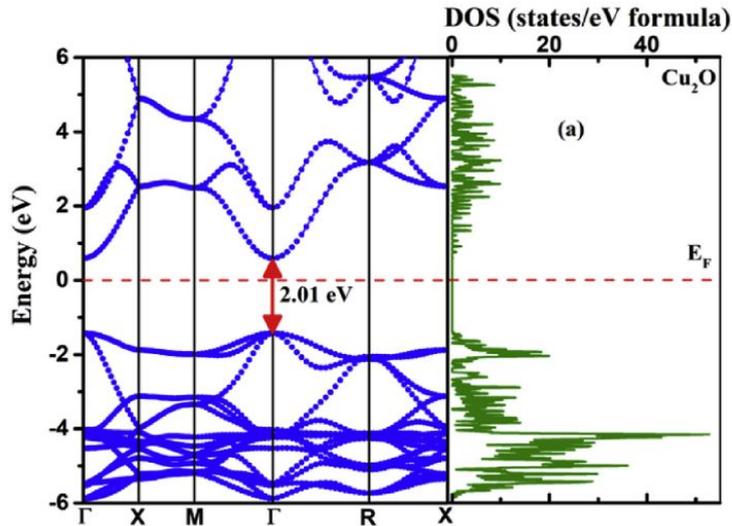


FIGURE 1.15 Structure des bandes électroniques de la cuprite Cu₂O calculée par Gupta *et al.* [Gupta *et al.*, 2018] (ab-initio DFT, Quantum Espresso).

La Figure 1.16 montre le spectre d'absorption optique de la cuprite. On voit sur le graphe de gauche que la forme du saut d'absorption est le résultat de plusieurs transitions, directes et indirectes. Cela crée globalement deux marches dans le spectre. Le graphe de droite met en évidence la dépendance de l'absorption avec la température : à la température de l'azote liquide, l'intensité de l'absorption chute. Nakai *et al.* [Nakai *et al.*, 1999] utilise cette dépendance pour identifier la nature des cristaux dans des verres rouges au cuivre.

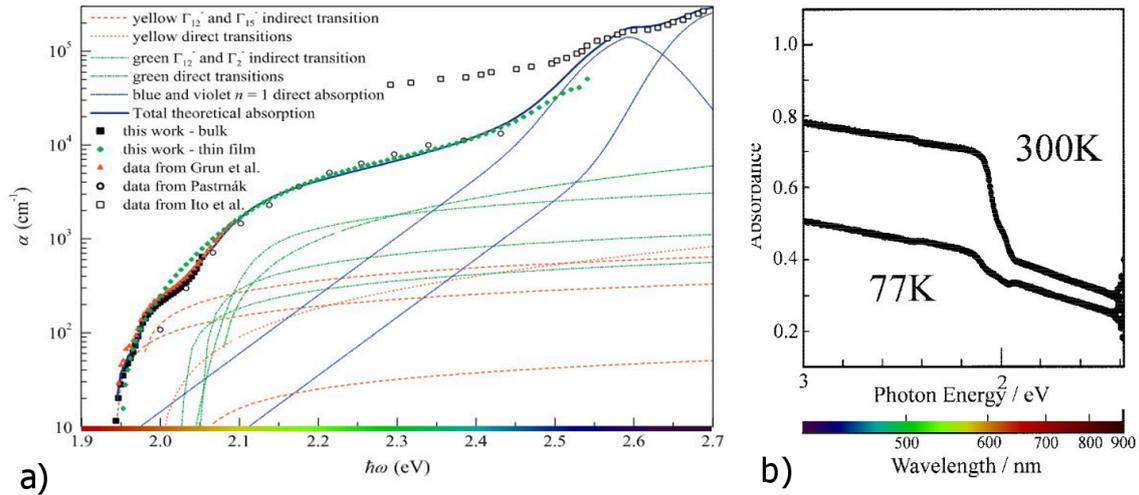


FIGURE 1.16 Spectre d'absorption optique de la cuprite mesuré par (a) Malerba *et al.* [Malerba *et al.*, 2011] et (b) Nakai *et al.* [Nakai *et al.*, 1999].

Les particules de cuprite cristallisées dans les verres peuvent toutefois avoir des colorations qui diffèrent de la coloration de la cuprite massive, comme on l'a vu dans la Figure 1.12. On voit sur la Figure 1.17 que le décalage du seuil d'absorption dépend beaucoup de la taille mais aussi de la géométrie des nano-cristaux de Cu_2O .

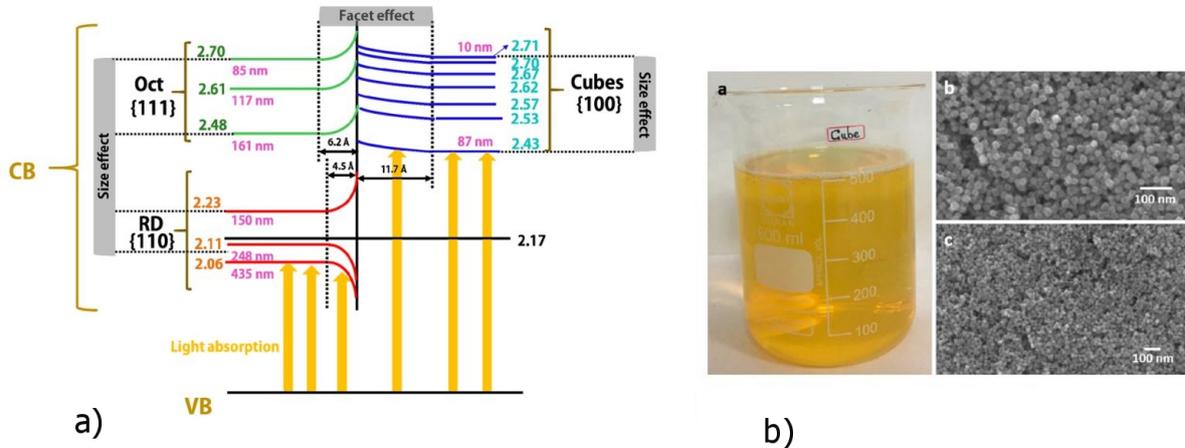


FIGURE 1.17 (a) Dépendance de l'énergie du seuil d'absorption avec la forme et la taille des particules nanométrique, mesurées par [Huang *et al.*, 2018] (oct=octaèdres ; RD = dodécaèdre rhombique). (b) Exemple de nanoparticules cubiques de Cu_2O de 23 nm de côté. Leur absorption dans le bleu (448nm) les fait apparaître jaune [Thoka *et al.*, 2019].

Ahmed *et al.* [Ahmed et Ashour, 1980] ont montré que, dans les verres, les cristaux de cuprite qui atteignent des tailles micrométriques ont tendance à former des cristaux de forme dendritiques (comme des flocons ramifiés), et constatent également le déplacement de la couleur vers le orange puis le jaune quand les cristaux sont plus petits. Cependant, il

ne donne pas de mesure des tailles ni de spectre d'absorption optique. Dans la Figure 1.18, des cristaux de cuprite dendritiques pour lesquels les spectres d'absorption optiques ont été mesurés sont présentés. Le seuil d'absorption, comme précédemment, est décalé vers le bleu quand les largeurs des branches rétrécissent, à partir de environ $1 \mu\text{m}$. Au delà de $1 \mu\text{m}$, le seuil d'absorption correspond à celui de Cu_2O massif. La dimension totale des dendrites est plus difficile à évaluer mais n'a pas l'air de varier de manière monotone avec E_g . Pour les branches de 400 nm de largeur, le décalage est similaire à des octaèdres de 100 nm (Fig. 1.17). Cette différence de seuil est sans doute attribuable aux formes des particules, de la même façon qu'il y a un décalage entre les nanoparticules en octaèdre et en cube (Fig. 1.17).

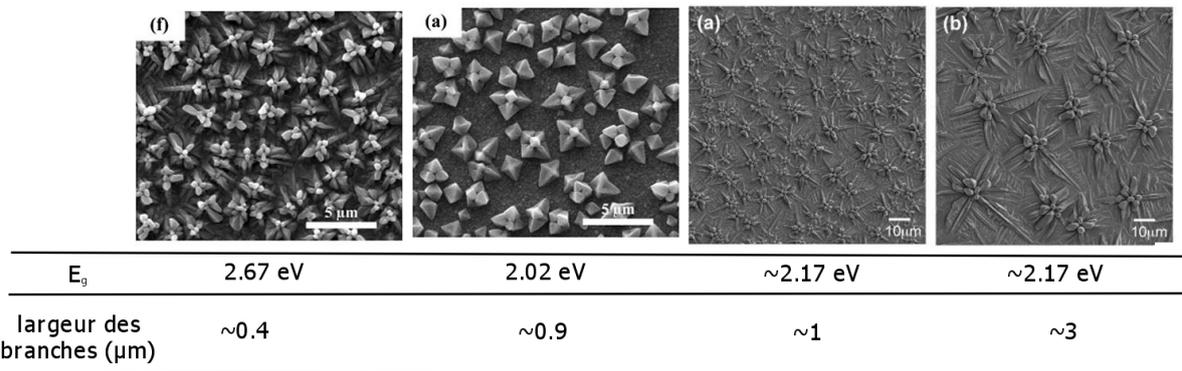


FIGURE 1.18 Images MEB de cristaux de Cu_2O de forme dendritique, et énergies du seuil d'absorption associées. Les cristaux sont ici déposés en couche mince. Les largeurs des branches sont évaluées approximativement à partir des images MEB [Li *et al.*, 2016a; McShane et Choi, 2009].

1.7 Méthodes de production des verres rouges au cuivre

1.7.1 La méthode des céramistes

Pour les cuissons des céramiques dont la glaçure est le rouge au cuivre, les céramistes utilisent des fours à gaz, même s'ils ont accès à des fours électriques plus faciles d'utilisation. En effet, les fours à gaz permettent un contrôle assez facile des atmosphères réductrices, alors que dans des fours électriques cela nécessiterait l'apport de gaz à partir de bouteilles : ce n'est pas courant pour les céramistes. Avec un four à gaz, créer les conditions d'une combustion incomplète (en fermant plus ou moins les entrées d'air) permet de déplacer l'équilibre CO/CO_2 vers le CO . C'est équivalent à baisser la pression partielle d'oxygène. La Figure 1.19 montre schématiquement le type de procédure de cuisson utilisée par les céramistes. Les données rassemblent les valeurs de quelques articles [Cuvelier *et al.*, 2012; Harder, 1936; Sciau *et al.*, 2016] et des discussions que j'ai eues avec des personnels de la Cité de la Céramique de Sèvres, et l'artiste céramiste Emmanuel Boos. Selon la masse du four, la montée et la descente en température sont plus ou moins rapides. Lors de l'étape réductrice à la fin de la

montée en température, le taux de CO est en général adapté par paliers. Dans certains cas, des meilleurs rouges sont obtenus en entrecoupant avec des petites périodes en atmosphère oxydante (ouverture des entrées d'air) [Brown et Norton, 1959; Harder, 1936]. Un palier à la température finale n'est pas nécessaire. Le four est refroidi très lentement, et n'est ouvert qu'une fois qu'il est froid (30-40°C). Selon le céramiste R. Tichane [Tichane, 1998], si les pièces sont trempées à la fin de la montée en température, elle sont incolores, et peuvent prendre une couleur rouge avec une deuxième cuisson (un recuit) vers 600-800°C. C'est le procédé dit de striking. Les compositions utilisées sont généralement des verres silicatés, alcalins, alumino-alcalins ou boratés. Il faut noter que ces informations sont empiriques puisqu'elles rassemblent les points communs de recettes éprouvées par l'expérience, qui d'autre part ne nous fournissent la plupart du temps aucune mesure des pressions partielles d'oxygène pendant les cuissons.

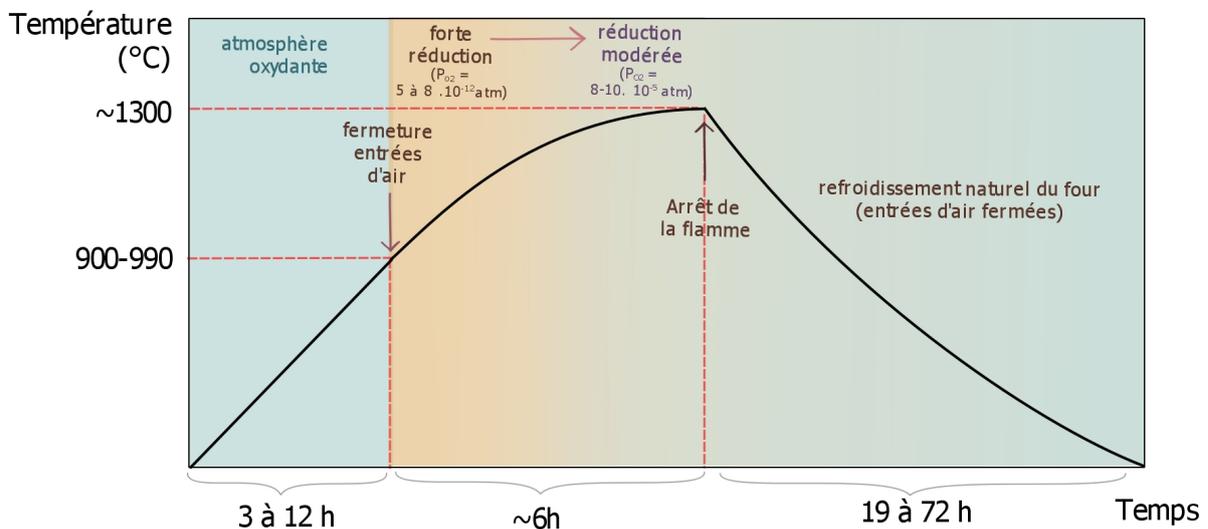


FIGURE 1.19 Schéma représentant la procédure de cuisson utilisée par les céramistes en four à gaz. Les valeurs de T , de durée et de P_{O_2} sont les valeurs regroupées données dans [Cuvelier *et al.*, 2012; Harder, 1936; Sciau et Goudeau, 2015] et utilisées à la Cité de la Céramique de Sèvres, et par l'artiste céramiste E. Boos, avec qui j'ai travaillé.

Les rapport CO/CO_2 pour les températures de début de réduction et de fin de montée en température donnés par [Cuvelier *et al.*, 2012; Sciau *et al.*, 2016] sont repérés sur l'axe auxiliaires CO/CO_2 du diagramme d'Ellingham en Figure 1.20 (traits avec empâtements). A l'aide des points C et O, comme indiqué sur le diagramme (Fig 1.20) en bleu très pâle par exemple, on en déduit pour les températures de début et de fin de réduction les P_{O_2} de ces atmosphères. Dans ce diagramme, les interactions redox sont repérées : un composé ou une atmosphère tracée en dessous réduit les composés tracés au dessus. On voit que la réduction modérée de la fin de montée est assez proche d'être à l'équilibre entre Cu_2O et Cu .

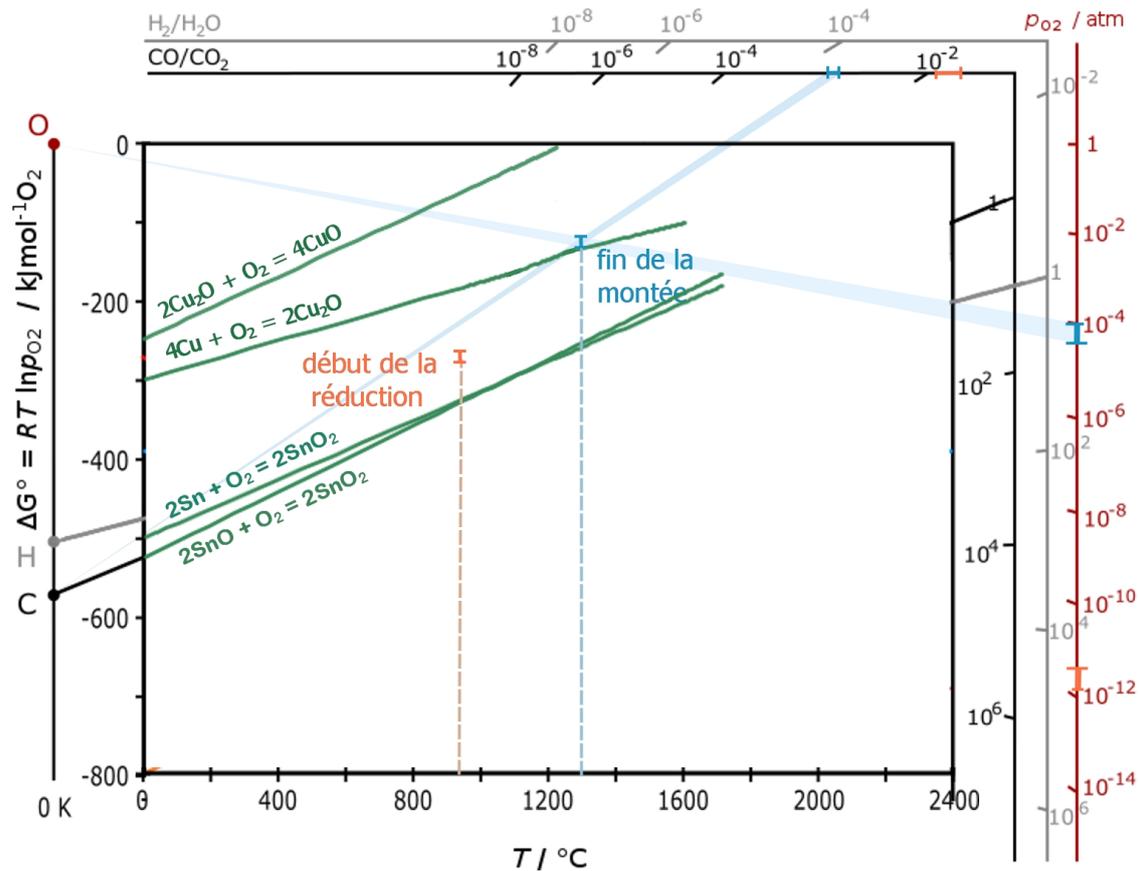


FIGURE 1.20 Diagramme d'Ellingham permettant de visualiser les interactions redox des métaux, oxydes, et atmosphères. Les rapports CO/CO₂ donnés par les céramistes sont converties en P_{O_2} en utilisant les axes auxiliaires sur la droite (traits avec empâtements).

Parmi les recettes utilisées par les céramistes, un ajout d'étain est très fréquent, et est souvent invoqué comme aidant énormément à obtenir de bon résultats. Il est parfois ajouté en excès par rapport au cuivre [Sciau *et al.*, 2016; Wakamatsu *et al.*, 1989][Harder, 1936], et parfois à quantités équivalente à celle du cuivre [Cuvelier *et al.*, 2012; Harder, 1936]. Ram *et al.* [Ram *et al.*, 1973] rapporte qu'il est possible de former le rouge sans l'ajout d'étain, en atmosphère réductrice. Un ajout de fer est également fréquent. Les colorations rouges au cuivre en céramique obtenues uniquement par un réducteur interne et sans atmosphère réductrice existent mais reste très marginales, comme discuté par le céramiste T. Turner [Turner, 2012].

Paul *et al.* [Paul et Banerjee, 1979] ont réalisé des fusion d'un verre au cuivre avec différentes atmosphères réductrices (mélange N₂, H₂ et CO₂ suivie d'un recuit), et constatent la coloration la plus vive avec $P_{O_2} = 10^{-14}$ atm. On peut comparer cela avec les P_{O_2} entre 10^{-4} et 10^{-12} atm des fours de céramistes.

1.7.2 Les synthèses sous atmosphère oxydante

Pour les verres rouges au cuivre non posés sur céramique, la voie de synthèse la plus courante ne repose pas sur l'atmosphère de cuisson. En effet, cette voie de synthèse utilise une fusion du verre sous air ou sous atmosphère neutre, suivie d'une trempe, et d'un recuit proche de la température de transition vitreuse (entre 500 °C et 700 °C selon les verres), appelé "striking". Après la fusion, le verre est en général incolore et le rouge apparaît progressivement pendant le striking.

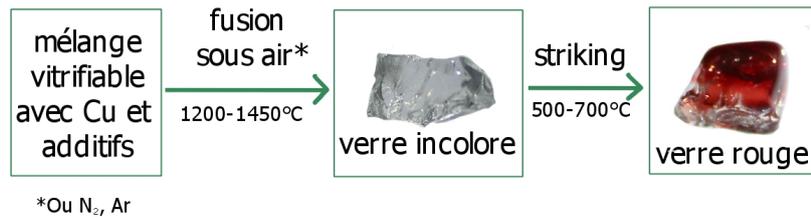


FIGURE 1.21 Schéma expliquant la voie de synthèse sans atmosphère réductrice utilisée pour la fabrication des verre "rubis" rouge au cuivre.

Dans la Figure 1.21, il est important de noter que sans des additifs ajoutés en plus du cuivre, en atmosphère oxydante ou neutre, le cuivre reste oxydé et la coloration est dominée par celle due aux ions Cu²⁺ (bleu ou vert).

Parmi les additifs utilisés, l'étain est le plus courant, et est souvent considéré comme un agent réducteur pour le cuivre. Selon les études, il peut être ajouté au verre sous différents états d'oxydation : souvent Sn(II) sous forme SnO [Bring *et al.*, 2007a; Ishida *et al.*, 1987; Ram *et al.*, 1970], mais aussi parfois sous forme métallique, Sn(0) seul [Quaranta *et al.*, 2004] ou en alliage avec le cuivre sous forme de bronze [Balta *et al.*, 2004; Căpăpînă, 2005]. Exceptionnellement, il est introduit à l'état Sn(IV) (SnO₂) [Dwivedi et Nath, 1980]. Le cuivre de son côté est introduit sous forme de CuO (Cu(II)), Cu₂O (Cu(I)) ou CuSn (bronze, Cu(0)) [Căpăpînă, 2005]. Avec l'ajout sous forme de SnO, la matière première utilisée pour le cuivre est plutôt Cu₂O dans les exemples de la littérature [Bring *et al.*, 2007a; Ishida *et al.*, 1987]. A l'inverse on trouve que l'ajout de Sn(0) est réalisé conjointement avec le Cu sous forme d'alliage métallique (bronze) [Balta *et al.*, 2004; Căpăpînă, 2005]; ou bien d'étain métallique seul, avec le cuivre ajouté sous forme CuO [Quaranta *et al.*, 2004].

L'étain est souvent considéré comme un simple agent réducteur qui permet d'amener le cuivre à l'état d'oxydation zéro. Cependant d'autres interprétations ont été proposées et sont décrites dans la partie 1.7.4. Quand l'étain est le seul additif, certaines recettes utilisent un excès d'étain par rapport au cuivre [Quaranta *et al.*, 2004][Căpăpînă, 2005], qui reste en dessous de 1% en concentration, ou bien des quantités équivalentes [Bring *et al.*, 2007a].

D'autres additifs sont une alternative à l'étain et sont également considérés comme des agents réducteurs : ainsi, un ajout de molécules organiques (amidon, saccharose), permet également le chemin de synthèse de la Figure 1.21, sous air [Balta *et al.*, 2004] ou sous atmosphère protectrice d'Argon [Drünert *et al.*, 2018]. C'est également le cas de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 [Bring *et al.*, 2007a], du carbure de silicium et du zinc métallique [Quaranta *et al.*, 2004]. Des additifs réducteurs peuvent également être ajoutés de manière conjointe à l'étain : par exemple, le $\text{Si}^{(0)}$ avec également une atmosphère légèrement réductrice [Ram *et al.*, 1970], ou bien avec Sb_2O_3 . Un autre exemple est l'ajout d'une petite concentration de Ce^{3+} , en plus de SnO_2 et Sb_2O_3 , permettant le développement de la couleur après une irradiation UV. En effet, les photo-électrons émis de Ce^{3+} et de Cu^+ sous UV sont piégés par Cu^+ , ce qui permet d'obtenir Cu^0 [Dwivedi et Nath, 1980]. La présence de fer dans de nombreux échantillons archéologiques est également souvent considéré comme jouant un rôle de réducteur [Bandiera *et al.*, 2019; Schibille *et al.*, 2020].

Les verres peuvent également être colorés en surface par échange d'ions à partir d'une pâte contenant des sel de cuivre étalée sur la surface et chauffée [Grego et Howell, 1969; Karlsson *et al.*, 2013; Peterson et Corning, 1950]. La couleur est plus intense quand le côté du verre float en contact avec le bain d'étain dans la fabrication est choisi.

Dans ces études, les compositions sont très variées, et incluent des silicates alcalins mais aussi des phosphates et des borates. Malgré cela, les voies de synthèse ne sont pas très différentes (à part les températures qui s'adaptent aux compositions). De plus [Balta *et al.*, 2004] a montré que les spectres d'absorption optiques n'étaient pas modifiées entre un verre silicaté, boraté ou phosphaté. Ainsi, il est cohérent de considérer que la composition du verre de base a une influence assez réduite par rapport à l'ajout d'additifs comme Sn ou l'atmosphère utilisée.

1.7.3 Synthèse de la cuprite Cu_2O dans les verres

La grande majorité des études qui mettent en évidence la coloration des verres par la cuprite sont des études archéologiques, pour des verres opaques et contenant la plupart du temps une proportion importante de plomb (souvent >10 poids%) et plus de 5 poids% de cuivre. Cependant, deux études se penchant sur la réplification de ce type de cristaux dans les verres ont été menée à la fin du 20^{ème} siècle, par Ahmed *et al.* publiées en 1977 et 1980 [Ahmed et Ashour, 1977, 1980] et par Cable *et al.* publié en 1987 [Cable et Smedley, 1987]. D'autre part, une étude récente (2019) par Gross *et al.* [Gross *et al.*, 2019] synthétise un verre contenant des nano-cristaux de cuprite afin d'évaluer son caractère anti-microbien.

Ahmed et Ashour ont fait des essais en utilisant un silicate sodique contenant 19 poids% de PbO et 14.6 poids% Cu₂O. Les fusions sont réalisées à 1400 °C dans un four à gaz, dont l'atmosphère est légèrement réductrice (sans mesure de P_{O2}). Le verre est gardé à 1400 °C pendant deux heures, et mélangé régulièrement. Une trempe suivie d'un recuit ou bien un transfert direct dans le four de recuit, entre 350 et 1000 °C selon les essais, permet ensuite de développer des cristaux de cuprite. Ces cristaux sont de forme dendritiques, et, selon les températures et les durées du recuit, varient en taille : les dendrites de diamètre total >150 μm apparaissent rouge, et en dessous orange ou encore jaune si elles sont plus petites que 5 μm. Avec ces tailles de cristaux, ils sont visibles à l'œil nu et le verre est appelé "Aventurine" de cuprite, comme décrit dans la partie 1.6.1 pour l'aventurine de cuivre métallique. Une ségrégation des particules dans le bas du creuset est observé, avec une couche de verre vert au dessus et un dépôt de CuO cristallisé en surface.

Un comptage des particules de cuprite ainsi que la mesure de la taille totale des dendrites sont réalisés à partir d'images au microscope optique et MEB pour les différentes températures et durées de recuit. Des courbes de nucléation et croissance de la cuprite dans ce verre sont ainsi déterminées. L'ajout de fer est également étudié : l'ajout de 4 à 8 poids% de Fe⁽⁰⁾ modifie la synthèse puisque le verre après le recuit est rouge ou brun opaque. La diffraction des rayons-X indique que la coloration est due à des particules de cuivre métalliques et non de cuprite. Le fer réduit donc le cuivre, qui ne peut alors plus former la cuprite.

Cable se base de son côté sur la composition d'un bloc de verre archéologique du site de Nimroud (≈350 av. J.-C., Irak actuel). Il s'agit à nouveau d'un silicate sodique avec beaucoup de plomb (22 poids% PbO) et de cuivre (12.5 poids% Cu₂O), mais cette fois ci sont ajoutés de l'étain (1.2 poids% Sn⁰) et de l'antimoine (4.5 poids% Sb₂O₃). Un four à gaz est là aussi utilisé avec une atmosphère supposée à P_{O2}<10⁻⁷ atm (relativement réducteur), pendant 5 à 12h entre 1010 et 1250 °C selon les essais. Ces lots de verre de 400g sont sortis chauds et refroidis à l'air : c'est durant cette étape que se forment les cristaux de cuprite. Comme Ahmed et Ashour, une ségrégation des cristaux est observée, puisque le fond du creuset présente la couleur rouge vif des gros cristaux, surmontée de la couleur jaune des petits cristaux, puis du verre vert et d'un dépôt de CuO cristallisé en surface mélangé à des cristaux de cuivre et plomb métallique. En remplaçant les matières premières sources de Pb et Cu, l'homogénéité a pu être améliorée : Pb₃O₄ est remplacé par PbO et Cu₂O par CuCO₃ · Cu(OH)₂ · H₂O. Retirer l'étain a peu d'effet sur le résultat, mais remplacer Sb₂O₃ par du carbone donne un rouge rubis terne (possiblement des nano-particules de cuivre métallique, ce n'est pas précisé). D'autre part, un dépôt d'alliage métallique (cuivre majoritaire) a lieu au fond du creuset, qui augmente avec la température ou la durée de fusion. La température de fusion modifie la composition de cet alliage : il contient moins de Cu et plus de Pb, Sn et Sb avec des fusions plus chaudes.

L'étude par Gross *et al.* s'éloigne des aspects archéologiques : les compositions et le traitement thermiques sont complètement différents des études de Ahmed et de Cable. Il s'agit d'un boro-silicate potassique (60-69 mol% SiO₂, 4.2-9.5 mol% B₂O₃, 7-9.5 mol% K₂O) très concentré en cuivre (2.6-4 mol% CuO et 8-14 mol% Cu₂O additionnés). Selon les tests, y sont ajoutés jusqu'à 1.7 mol% de Al₂O₃ et 5.4 mol% de P₂O₅. La fusion est réalisée dans un creuset couvert, sous air à 1600 °C et dure 6h. Un recuit est ensuite réalisé à la "température de recuit" déterminée préalablement (viscosité = 10¹² Pa s). Le résultat est un verre contenant des cristaux de cuprite apparaissant jaune (sans Al₂O₃ et P₂O₅) ou orange (avec Al₂O₃ et P₂O₅). Pour les verres phosphatés, une séparation de phase a lieu entre une phase riche en P et une autre riche en Si. Les cristaux de cuprite sont présents au sein de la phase phosphate, soluble à l'eau. Les cristaux sont facettés et mesurent approximativement 200 à 300 nm de diamètre. Avec des compositions sans P₂O₅ ni B₂O₃ et avec plus de 10% de Al₂O₃, la cuprite n'est pas formée. Pourtant, les rapport redox Cu⁺/Cu_{tot} mesurés par ICP-OES sont à peu près constants parmi toutes ces compositions testées (0.8 à 0.88). Selon les auteurs, la réduction du cuivre est possible grâce à la composition riche en cation à fort champ tels que Si⁴⁺ et B³⁺, mais également à la température de fusion très élevée. La forte concentration en aluminium d'autre part empêcherait la cristallisation.

1.7.4 Rôles supposés des additifs Sn, Pb, et de la concentration de Cu

Rôle de l'étain et processus de formation des cristaux

Le rôle de l'étain comme agent réducteur est souvent simplement accepté au vu des résultats qu'il permet d'obtenir sur la coloration, mais il est peu questionné. Pourtant différentes hypothèses sont parfois avancées, que je recense ici. Il faut noter qu'une partie de celles-ci considèrent que Cu₂O est la phase colorante et non Cu⁰. En effet, comme expliqué précédemment, c'est le cas dans certains verres rouges au cuivre, et certains auteurs ont défendu l'idée que les verres rouge "rubis" au cuivre étaient colorés par la cuprite [Ishida *et al.*, 1987; Ram *et al.*, 1970].

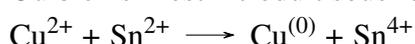
Pour expliquer le rôle de l'étain dans le cas où des particules de cuivre métallique sont formées, les réactions suivantes sont décrites :

- (a) Sn réduit le cuivre jusqu'au degré d'oxydation 0, si le cuivre est introduit sous forme de

Cu₂O :



Ou bien s'il est introduit sous forme de CuO :



Cette hypothèse est soutenue par de nombreux auteurs [Bring *et al.*, 2007a; Dwivedi et Nath, 1980; Quaranta *et al.*, 2004], mais peu d'analyses confirment la spéciation des ions à chaque étape de la préparation. L'étude de Quaranta *et al.* [Quaranta *et al.*, 2004] vérifie pour un ajout de CuO, avec des mesures de fluorescence l'augmentation de la concentration de Cu⁺ avec l'ajout de l'étain sous forme Sn métallique, qui réduit les Cu²⁺ (Cu⁺ est fluorescent). Par analyse DSC, ils concluent que l'étain est oxydé pendant que le cuivre est réduit. Il n'y a cependant pas d'étude similaire pour l'ajout d'étain sous la forme SnO, et la spéciation des ions finale n'est pas explicitée.

- (b) Sn protège le cuivre de l'oxydation par l'air, avec l'ajout de Cu⁰ et Sn⁰ en alliage métallique (bronze).

Capatina *et al.* [Căpăţînă, 2005] proposent une première étape pendant la fusion durant laquelle l'étain est oxydé en Sn⁴⁺ et le Cu⁰ est dispersé. La deuxième étape est l'agrégation des Cu⁰ sous forme de colloïdes pendant le striking. A nouveau, les spéciations des ions pendant les différentes étapes ne sont pas vérifiées.

- (c) Duran *et al.* [Duran *et al.*, 1984] rapportent une théorie avancée par une étude d'électrochimie de 1945 (Dietzel [Dietzel, 1945]). L'apparition des clusters de cuivre métallique serait alors due à la dismutation du cuivre, puis l'agrégation pendant le striking :
- $$2 \text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{(0)} + \text{Cu}^{2+}$$

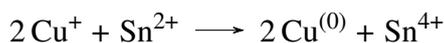
Ce chemin ne prend pas en compte l'étain ni d'autres additifs.

Les hypothèses expliquant le rôle de l'étain dans la formation de cuprite sont quant à elles :

- (a') Sn aide à créer des noyaux de nucléation pour la précipitation de Cu⁰.

Cette hypothèse est avancée par Ishida *et al.* [Ishida *et al.*, 1987]. Dans cette étude, Cu₂O est en excès (3%) par rapport à SnO (1%). Des spectres XPS permettent de détecter la formation de Cu⁰, Cu₂O et Sn⁰ pendant le striking. Pour expliquer cela, Ishida propose le mécanisme suivant :

Une partie du cuivre est réduit par l'étain, ce qui forme des noyaux de nucléation de Cu⁰ :

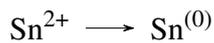


Les ions Cu⁺ peuvent alors précipiter autour de ces noyaux pour former des particules de Cu₂O.

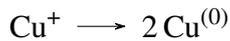
Le mécanisme proposé considère que les particules colorantes sont la cuprite.

- (b') Sn protège Cu de la réduction par l'atmosphère.

Ram *et al.* [Ram *et al.*, 1970] constate qu'une fusion trop prolongée empêche le développement de la coloration lors du striking. L'ajout d'étain permettrait de prolonger la période de stabilité de Cu⁺, empêchant une atmosphère réductrice de le réduire.



a lieu préférentiellement à



La cristallisation de cuprite a lieu pendant le striking ou le refroidissement.

(c') Sn prévient la dismutation de Cu^+ .

Duran *et al.* [Duran et Navarro, 1984] voient une diminution du rapport $\text{Sn}^{2+}/\text{Cu}^+$ au cours du striking, avec des mesures de fluorescence. Les deux réactions couplées qui l'expliquent sont :



La cristallisation de cuprite serait faite en même temps, pendant le striking également.

On voit parmi toutes ces hypothèses que les chemins proposés ne partent pas tous des mêmes états d'oxydation, et concentration, et n'envisagent pas les mêmes atmosphères de cuisson. Selon le nombre d'oxydation de départ, les réactions sont forcément modifiées : par exemple, les explications (a) et (b) peuvent tout à fait être vraies en même temps, et ne s'excluent pas l'une l'autre. De même, les concentrations utilisées dans les différents articles varient : par exemple l'étude d'Ishida [Ishida *et al.*, 1987] introduit quelques pourcents de cuivre et beaucoup moins d'étain. Si Ishida a observé de la cuprite, c'est peut-être parce que les conditions de concentration en cuivre et étain le permettait alors que les recettes de rouge rubis habituelles (moins de 1% de cuivre) sont colorés par le cuivre métallique.

Associé à ces interrogations sur le rôle de l'étain, une question qui reste en suspens est : à quelle étape de la cuisson se produiraient ces réactions ? Par exemple si l'étain réduit le cuivre, cela se produit-il durant l'étape de fonte, ou bien lors du striking ? Dwivedi *et al.* [Dwivedi et Nath, 1980] décrit que dans certaines études (du début du 20^{ème} s.), on considère que dans le verre avant striking, le cuivre est présent sous forme de Cu^0 non cristallisé (dispersé dans le verre, sans depolymériser le réseau silicaté) ; alors que les études plus tardives (1950-1970) considèrent que Cu^+ est la forme principale dans le verre incolore.

Rôle du plomb et de la concentration en cuivre sur la formation de la cuprite

La Figure 1.22 recense les concentrations de cuivre et de plomb mesurés sur des verres anciens dans de nombreux articles, suivant les nature des cristaux colorants, leur couleur et leur forme, quand l'information est donnée.

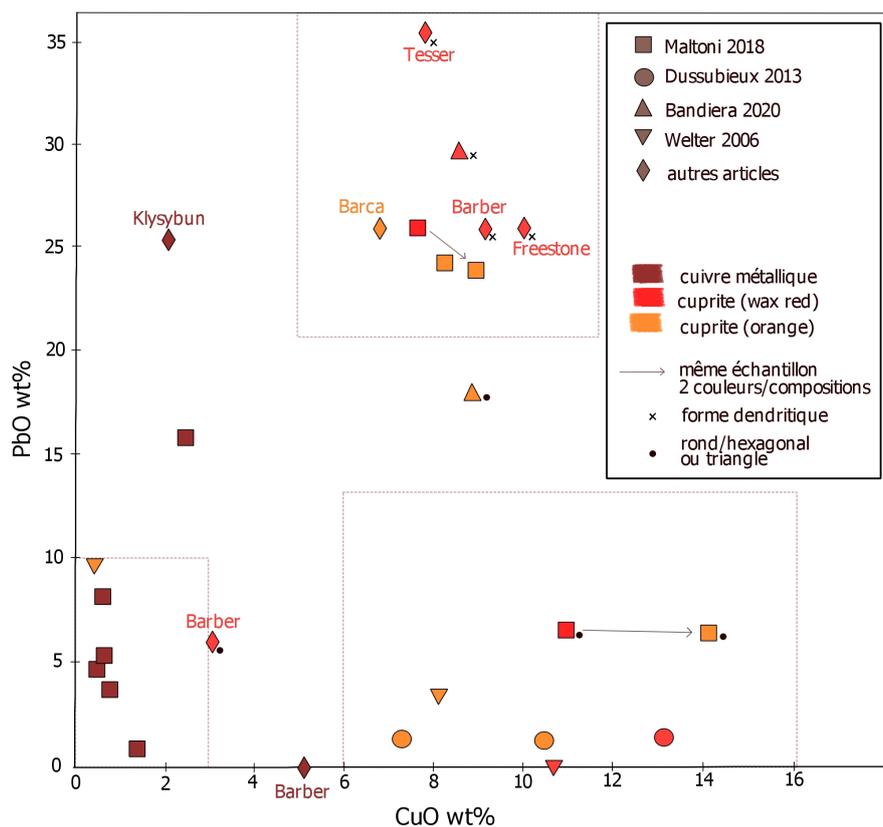


FIGURE 1.22 Compilation de plusieurs études des concentrations en cuivre et en plomb dans les échantillons archéologiques rouges ou orange au cuivre [Bandiera *et al.*, 2020; Barber *et al.*, 2010; Barca *et al.*, 2016; Dussubieux *et al.*, 2013; Freestone, 1987; Klysubun *et al.*, 2011; Maltoni et Silvestri, 2018; Tesser *et al.*, 2020; Welter *et al.*, 2007].

On voit sur cette figure que les verres colorés par des cristaux de cuprite sont en majorité des verres contenant de fortes concentrations en cuivre et en plomb. C'est le cas dans les échantillons archéologiques mais aussi dans les essais de reproduction décrits dans la partie 1.7.3. D'autre part, des verres colorés par Cu_2O avec peu voire aucun plomb sont parfois observés (Fig. 1.22 et synthèse par Gross *et al.*), qui ont tout de même de fortes concentration de cuivre. Cela soulève le questionnement sur le rôle de ces concentrations dans la formation de la cuprite.

La forte concentration du cuivre est considérée par Ahmed et Ashour [Ahmed et Ashour, 1977] ainsi que par Brun [Brun *et al.*, 1991] comme permettant d'atteindre la limite de solubilité de Cu^+ et donc de provoquer sa cristallisation. Selon Brun, la valeur de solubilité de Cu^+ dans cette étude antérieure [Edward *et al.*, 1972] est de environ 10% de cuivre. Cependant, comme le fait remarquer [Holzheid et Lodders, 2001], la solubilité dépend de la température, de la composition et de la fugacité d'oxygène. Aucune autre hypothèse n'est avancée dans la littérature à ma connaissance.

Concernant le rôle du plomb, plusieurs hypothèses sont avancées, en plus de rendre le verre plus brillant et plus facile à découper [Santagostino Barbone *et al.*, 2008] :

- (A) Le plomb augmenterait la solubilité du cuivre, ou au moins la solubilité relative de Cu^+ par rapport à Cu^{2+} [Cable et Smedley, 1987; Freestone, 1987]. Cable déduit des diagramme binaires $\text{Cu}_2\text{O-PbO}$ et $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ que le plomb pourrait ainsi étendre la gamme de compositions pouvant faire cristalliser une majorité de Cu_2O . Cependant, cela repose sur peu de preuves expérimentales et l'introduction de concentrations en cuivre supérieures (par exemple plus 14poids% pour Maltoni [Maltoni et Silvestri, 2018], Fig. 1.22) avec peu de plomb ne va pas dans ce sens.
- (B) Un déplacement du redox du cuivre en faveur de Cu^+ pourrait être lié au plomb. En effet, Edward *et al.* (1972) [Edward *et al.*, 1972] on constaté une augmentation du ratio $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ avec l'ajout de plomb et Ahmed *et al.* voient la précipitation de Cu_2O augmenter [Freestone, 1987].
- (C) Le plomb promouvrait la croissance des cristaux, ce qui aiderait à ajuster la coloration. En effet, le plomb réduit grandement la viscosité [Cable et Smedley, 1987], et diminue donc la température de cristallisation du reste de la matrice vitreuse. Cela permettrait donc d'éviter la cristallisation des phases silicatés aux températures de formation des cristaux, pendant le palier nécessaire à la croissance des cristaux de cuprite pour l'obtention du rouge vif "sealing wax" [Brill et Cahill, 1988].

Cette hypothèse sur le rôle du plomb coïncide avec les résultats de la littérature : les échantillons archéologiques contenant beaucoup de plomb (supérieur à 25 poids%) sont pour la majorité également ceux qui ont les particules de cuprites les plus grosses, colorées rouge vif. Ces particules sont dendritiques avec des branches de largeur micrométrique (1-2 μm) et atteignent en diamètre total 50-100 μm [Bandiera *et al.*, 2019; Barber *et al.*, 2010; Freestone, 1987; Tesser *et al.*, 2020]. L'occurrence de verres orange, due à de plus petites particules, est d'autre part plus fréquente (et le rouge moins fréquent) dans les verres avec peu de plomb. La forme des cristaux est plutôt sphérique ou hexagonale jusqu'à 18 poids% de PbO [Malerba *et al.*, 2011][Bandiera *et al.*, 2020]. Les synthèses décrites dans la partie 1.7.3 suivent à peu près le même schéma, avec de grosses particules dendritiques pour 19 et 22 poids% PbO [Ahmed et Ashour, 1977; Cable et Smedley, 1987]; et de particules facettées de 300 nm pour les essais de [Gross *et al.*, 2019] sans plomb.

- (D) En plus d'aider la croissance des cristaux, le plomb pourrait favoriser spécifiquement leur croissance avec une forme dendritique. En effet, dans certains verres d'Asie du Sud [Dussubieux *et al.*, 2013; Welter *et al.*, 2007] contenant une concentration négligeable de plomb, les cristaux colorants de cuprite sont relativement gros (1.5-2.5 μm) mais sont sphériques ou légèrement allongés [Welter *et al.*, 2007] et non dendritiques.

1.8 Démarche de la thèse

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, des additifs sont souvent ajoutés et sont considérés comme étant des agents réducteurs pour le cuivre, même si d'autres hypothèses sur leurs rôles existent. L'étain et l'antimoine sont souvent utilisés mélangés, parfois également de manière conjointe avec une atmosphère réductrice. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à établir le rôle de l'étain dans l'état d'oxydation du cuivre. Pour cela, des échantillons modèles, avec des proportions de Cu et Sn variables sont fabriqués, de composition inspirée de verres utilisés pour la production de rouge. Les spectroscopies RPE et XANES aux seuils K du cuivre et de l'étain et la spectroscopie d'absorption optique permettent d'évaluer les interactions redox en jeu.

Pour les deux types de synthèses, utilisant soit des réducteurs internes, soit une atmosphère réductrice, nous nous sommes efforcés de différencier les étapes de réduction et de cristallisation, ainsi que la cinétique de ces étapes. Pour cela, la technique centrale a été la spectroscopie XANES au seuil K du cuivre, qui permet de suivre à la fois les modifications redox et la cristallisation. Des suivi *in situ* ont donc été réalisés, d'une part sous air lors de l'étape colorante de striking, d'autre part sous atmosphère fortement réductrice, avec des traitements thermiques variés visant à modéliser les cuissons de céramistes. Dans le cas des striking sous air, la microscopie électronique et la spectroscopie d'absorption optique permettent de compléter le suivi de la cristallisation.

L'étude est élargie à l'analyse de six tesselles de mosaïque romaines (4^{ème} siècle) provenant de la villa de Noheda en Espagne. Elles sont intéressantes par leur diversité de couleur, allant de l'orange au rouge-marron. En particulier, deux d'entre elles présentent des rayures orange/rouge. L'analyse de leur composition avec la micro-sonde électronique, de leur micro-structure avec la microscopie électronique à balayage, mais également de l'état redox et de l'environnement du cuivre à l'aide de la spectroscopie XANES permet de discuter du rôle de la composition dans leur fabrication et leur coloration. Le rôle du plomb dans la cristallisation est en particulier intéressant.

Les colorations dues à la cuprite sont corrélées dans les échantillons archéologiques avec de fortes concentrations en cuivre et souvent en plomb. Le rôle de ces deux aspects de composition sur l'état d'oxydation du cuivre est évalué avec les spectroscopies RPE et XANES. Pour cela, des verres modèles dont la composition est inspirées des tesselles romaines sont fabriqués, avec des proportions de cuivre et de plomb variés. Afin de comprendre les effets de ces concentrations sur la cristallisation de la cuprite, des étapes de fusion sous atmosphère réductrice sont menées sur ces verres modèles.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les matières premières et méthodes de synthèse des échantillons, mais également les techniques d'analyse qui ont été utilisées.

2.1 Echantillons

2.1.1 Synthèse des verres

Les oxydes préalablement séchés sont mélangés sous forme de poudre par un broyage manuel dans un mortier en agate en ajoutant de l'éthanol. La pâte ainsi formée permet de mélanger efficacement les poudres, avant séchage à l'étuve pour évaporer l'éthanol. Les composés utilisés pour les synthèses sont listés dans le Tableau 2.1. Les alcalins et alcalino-terreux sont ajoutés sous formes de carbonate, et le bore sous forme d'acide borique. Avant la fusion, une première étape de décarbonatation et déshydratation est donc nécessaire, sinon le dégazage et la fusion ont lieu simultanément et des bulles de CO_2 et H_2O provoquent le moussage du verre. Le mélange est donc placé au four à $850\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit (environ 15h), et la masse de gaz désorbée est vérifiée par pesée.

Les verres sont fondus dans un creuset de platine. Le four est électrique et la température contrôlée par un thermocouple et une boucle de rétroaction. Après la fusion, le fond du creuset est trempé dans de l'eau à température ambiante, puis les verres sont démoulés. Les échantillons obtenus sont donc des morceaux de verres irréguliers. Les températures et les temps de fusion utilisés dépendent des séries d'échantillons préparés, et sont présentés, avec les compositions spécifiques de chaque série, au début des chapitres concernés. En effet, différentes compositions ont été nécessaires pour l'étude de différentes voies de synthèse. Ainsi, placer ces descriptions au début des chapitres concernés permet de replacer le choix des compositions dans le contexte de chaque partie de l'étude.

Si	Al	Na	Ca	K	B	Sn	Cu	Pb	Zn
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	K ₂ CO ₃	H ₃ BO ₃	SnO	CuO ou Cu ₂ O	fritte 1DA : 75 poids% PbO 25 poids% SiO ₂	ZnO

TABLEAU 2.1 Composés de départ utilisés dans les synthèses des échantillons. Ils proviennent tous de fournisseurs de produits chimiques sauf la fritte 1DA qui est préparée à la manufacture de Sèvre.

2.1.2 Références cristallines

Les références cristallines non métalliques utilisées pour les spectroscopie d'absorption des rayons-X et RPE sont décrites dans le Tableau 2.2. Leur composition et leur pureté est vérifiée avec la diffraction des rayons-X, selon la méthode qui est décrite dans ce chapitre (partie 2.2.3) avec une anode de Cobalt. Les références métalliques de cuivre et d'étain utilisées en absorption des rayons-X font partie du matériel utilisé en routine au synchrotron et n'ont pas été vérifiées par diffraction des rayons-X.

	Cuprite	Tenorite	Chalcanthite	Malachite*	Azurite*
Formule chimique	Cu ₂ O	CuO	CuSO ₄ · 5 (H ₂ O)	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂
Oxydation de Cu	(I)	(II)	(II)	(II)	(II)

	Romarchite	Cassiterite	Stokesite*	Sorensenite*
Formule chimique	SnO	SnO ₂	CaSn(Si ₃ O ₉) ₂ · 2 (H ₂ O)	Na ₄ SnBe ₂ Si ₆ O ₁₈ · 2 (H ₂ O)
Oxydation de Sn	(II)	(IV)	(IV)	(IV)

TABLEAU 2.2 Description des cristaux de références utilisés. Les cristaux marqués d'une étoile proviennent de la collection de minéralogie de Sorbonne Université.

2.2 Caractérisation des échantillons

2.2.1 Mesure des températures de transition vitreuse par DSC

Les températures de transition vitreuse T_g ont été mesurées par DSC (Differential Scanning Calorimetry). Le verre est broyé, tamisé pour ne conserver que la granulométrie 50 – 100 μm . Environ 70 μg d'échantillon sont placés dans un creuset de platine de contenant 100 μL . La machine de mesure (LABSYS-evo SETARAM) permet de réaliser des rampes de température. Le verre est donc chauffé jusqu'à 1000°C à 10°C/min et refroidi à 20°C/min. La mesure est faite sous un flux d'argon constant. L'appareil mesure la différence des transferts de chaleur ΔQ entre un creuset vide et le creuset rempli de verre broyé. La transition vitreuse, exothermique, forme une marche dans la courbe $\Delta Q(T)$. La température de transition vitreuse T_g est repérée au niveau de cette marche à mi-hauteur.

2.2.2 Analyse de la composition par micro-sonde électronique

L'analyse élémentaire par EPMA (Electron Probe Micro Analysis) des échantillons vitreux utilisés dans l'étude a été réalisée sur la plateforme de micro-sonde électronique CAMPARIS. Les verres sont polis préalablement jusqu'à une granulométrie de $1\mu\text{m}$, et maintenus dans une résine. Un dépôt de carbone permet d'éviter les effets de chargement. Un faisceau d'électrons est focalisé sur une zone micro-métrique de l'échantillon. Cela permet l'arrachage des électrons de cœur des atomes du matériau : les rayons-X émis au cours du retour à l'état fondamental (fluorescence X) sont caractéristiques des éléments présents. Les raies d'émission sont analysées par des spectromètres à dispersion de longueur d'onde, qui permettent une très bonne résolution spectrale. Pour obtenir un dosage quantitatif des éléments, les détecteurs sont calibrés grâce à des minéraux connus, contenant les éléments à détecter : albite, diopside, orthose pour les alcalins par exemple, cuivre métallique et cassiterite pour Cu et Sn. Les références pour les autres éléments sont BaSO_4 , MnTi et PbS . Les éléments trop légers sont difficile à détecter *via* cette technique, l'oxygène et le bore ne sont donc pas analysés. De plus, on ne connaît pas les degrés d'oxydation des éléments présents. Le pourcentage d'oxyde donné, par exemple le pourcentage de FeO , ne signifie pas que le fer est au degré d'oxydation (II). On déduit la concentration du bore par différence entre 100 % et le total des pourcentages d'oxydes détectés.

La tension d'accélération des électrons est 25 keV et le courant 10 nA. Pour les éléments dont on prévoit une concentration de moins de 1 mol%, le courant est monté à 100 nA. Le sodium peut être déplacé sous l'effet du faisceau. Cet élément est donc analysé en premier et le faisceau est élargi à un diamètre de $20\mu\text{m}$ et le temps de comptage est limité. Pour obtenir la composition moyenne du verre et vérifier son homogénéité, on choisit dix points sur la surface lisse en évitant les bulles et les rayures. La moyenne et la déviation standard sont calculées.

2.2.3 Diffraction des rayons-X

Les phases cristallisées dans les échantillons sont identifiées grâce à la diffraction des rayons-X. Cette technique est aussi utilisée pour vérifier la pureté des références cristallines (Tab. 2.2). Le faisceau de rayons-X monochromatique (raie $\text{K}\alpha$ de Co ou de Mo selon les analyses) est produit par un tube de Coolidge. Le faisceau et le détecteur sont déplacés simultanément dans le même plan pour former deux angles θ avec la surface de l'échantillon. Un cristal ayant des distances d_{hkl} entre des plans atomiques conduit à une intensité diffractée importante pour des angles θ donnés par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

avec n un entier (ordre de réflexion) et λ la longueur d'onde du faisceau X incident. Les distances d_{hkl} sont caractéristiques de chaque cristal et permettent son identification.

Le diffractogramme d'une poudre rassemble les pics de diffraction correspondant à toutes les orientations donc tous les d_{hkl} possibles. Dans un verre contenant des cristaux, les orientations sont également aléatoires et on obtient un diffractogramme de "poudre".

Les échantillons sont réduits en poudre et étalés sur une pastille de silicium si la quantité ne permet pas de couvrir tout le porte-échantillon (Fig. 2.1a). Les échantillons à ne pas détruire (verres anciens) sont posés sur une pastille de silicium et placés de façon à présenter une surface précisément horizontale à la hauteur du haut du porte-échantillon (Fig. 2.1b). Le signal produit par le silicium est soustrait grâce à une calibration préalable.

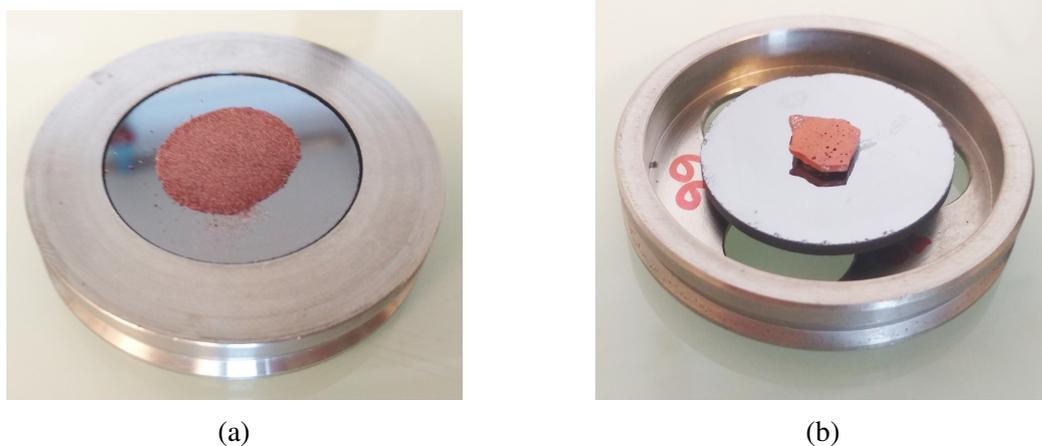


FIGURE 2.1 (a) Préparation des échantillons en poudre pour la diffraction des rayons-X. (b) Préparation des échantillons massifs pour la diffraction des rayons-X.

Les mesures sont réalisées pour 2θ entre 15 et 90°(avec Co) ou entre 4 et 45°(avec Mo) sur un diffractomètre PANALYTICAL X'pert Pro. Les échantillons sont en rotation pendant la mesure ce qui permet, en plus de la forme poudre, d'avoir l'ensemble des orientations des cristaux. Les pics sont comparés à la base de donnée PDF-2 2020 ICDD pour l'identification des phases.

2.2.4 Spectroscopie Raman

Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe Géomatériaux de l'Institut de Physique du Globe de Paris, quelques échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Les mesures ont été faites par Mariona Tarrago.

Les spectres Raman ont été acquis à l'aide d'un spectromètre Raman LabRAM HR Evolution (Horiba Jobin Yvon) à l'IPGP. Le faisceau incident est un laser Coherent® de longueur d'onde $\lambda = 487.88$ nm. La puissance moyenne d'utilisation est de 600 mW à la sortie du laser pour les verres bleus et verts. Pour les verres rouges, la puissance en sortie du laser (100 mW) est filtrée pour diminuer à 5 mW. L'appareil est équipé d'un détecteur CDD (charge coupled dectector) refroidi à -60 °C. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante entre 20 et 2000 cm^{-1} , avec un réseau de 1800 gr/mm et un objectif $\times 50$. Le temps typique d'acquisition est de 30 s pour les verres bleus et entre 120 et 300 s pour les verres rouges, choisis en fonction de la qualité du signal obtenu.

2.3 Spectroscopie d'absorption des rayons-X

La spectroscopie d'absorption des Rayon-X près du seuil d'absorption (ou XANES, X-ray Absorption Near-Edge Structure) est utilisée pour étudier la spéciation du cuivre et de l'étain dans les échantillons. Cette technique, chimiquement sélective, permet de déterminer l'état d'oxydation et l'environnement d'un atome spécifique en utilisant le rayonnement synchrotron. Le matériau ne doit pas nécessairement présenter d'ordre à longue distance, et la concentration de l'élément d'intérêt peut être très faible grâce aux différents modes de détection. Dans le cas de verres contenant quelques % de cuivre et d'étain, cette technique est donc indiquée.

La spectroscopie d'absorption X a été utilisée aux seuil K du cuivre et de l'étain afin d'étudier leur spéciation au cours des étapes nécessaires à la synthèse du rouge au cuivre, mais également les interactions redox ayant lieu au sein du verre entre le cuivre et des additifs comme l'étain et le plomb. Certaines de ces mesures ont été réalisées *in situ* pendant le traitement thermique permettant de développer la coloration sous air ou bien dans une atmosphère réductrice. D'autres mesures, au seuil $L_{2,3}$ du cuivre avec un faisceau focalisé ont permis également d'étudier des variations locales de la spéciation du cuivre, dans le cas d'échantillons qui présentaient des zones de couleurs distinctes.

2.3.1 Principe de la technique XAS

La spectroscopie d'absorption X correspond à l'absorption d'un photon d'énergie E par l'excitation d'un électron d'un niveau de cœur de l'atome. Les niveaux d'énergies électroniques sont spécifiques à chaque élément : sélectionner une gamme d'énergie sur laquelle le spectre est enregistré permet donc de sélectionner un élément en particulier. On dit que la technique est chimiquement sélective. C'est donc l'état d'oxydation et la structure locale autour de l'élément sélectionné qui est accessible grâce à cette spectroscopie.

Quand l'énergie du photon est supérieure à l'énergie d'ionisation E_0 , l'électron de cœur est excité vers les états du continuum d'énergie, c'est-à-dire qu'il est arraché de l'atome sans sortir du matériau. Si E est légèrement au-dessus de E_0 , son libre parcours moyen est important et son énergie cinétique est faible. L'électron est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnant. Si son énergie cinétique est plus importante, son libre parcours moyen est réduit et ce sont les diffusions simples qui sont majoritaires. Cette partie du spectre, de 50 à 1000 eV au-dessus du seuil d'absorption environ, est appelée EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et est souvent utilisée pour déterminer la nature des atomes voisins ainsi que leur distance avec l'atome absorbeur.

Quand l'énergie du photon ne permet pas d'arracher l'électron de cœur vers le continuum, les transitions électroniques ont lieu vers les premiers niveaux d'énergie inoccupés ou partiellement remplis. Ces transitions interviennent avant ou au début de la rampe d'absorption : cette région du spectre est nommée pré-seuil. Les transitions autorisées suivent les règles de sélection $\Delta m_s = 0$, $\Delta m_l = \pm 1$ (règle de Laporte) et $\Delta m_j = 0, \pm 1$. m_s désigne le nombre quantique de spin ; m_l le nombre quantique magnétique identifiant les couches électronique s, p, d ... ; et m_j le nombre quantique de moment total avec $J = L + S$. Les transitions interdites (par exemple $1s \rightarrow 3d$) peuvent avoir lieu mais les pics créés restent peu intenses.

La Figure 2.2 montre schématiquement les différentes absorption qui composent le spectre XAS. La technique XANES utilise les absorptions proches du seuil d'absorption, c'est à dire le pré-seuil, avec les pics de pré-seuil, et la partie où les diffusions multiples sont majoritaires. La partie correspondant aux diffusions simples est exclue du spectre XANES, et relève de la technique EXAFS.

Dans le cas où l'électron est excité depuis le niveau de cœur $1s$, le seuil est appelé seuil K. C'est le type de seuil pris comme exemple dans la Figure 2.2. Si l'électron est excité depuis le niveau de cœur $2p$, en absorbant des photons d'énergie bien moins grande que pour le seuil K, il s'agit des seuils L_2 et L_3 . Ce dédoublement provient du couplage spin-orbite, puisque le trou de symétrie $2p$ ($L=1$ et $S=1/2$) créé par l'excitation conduit à deux niveaux d'énergie $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$ [Briois *et al.*, 2000].

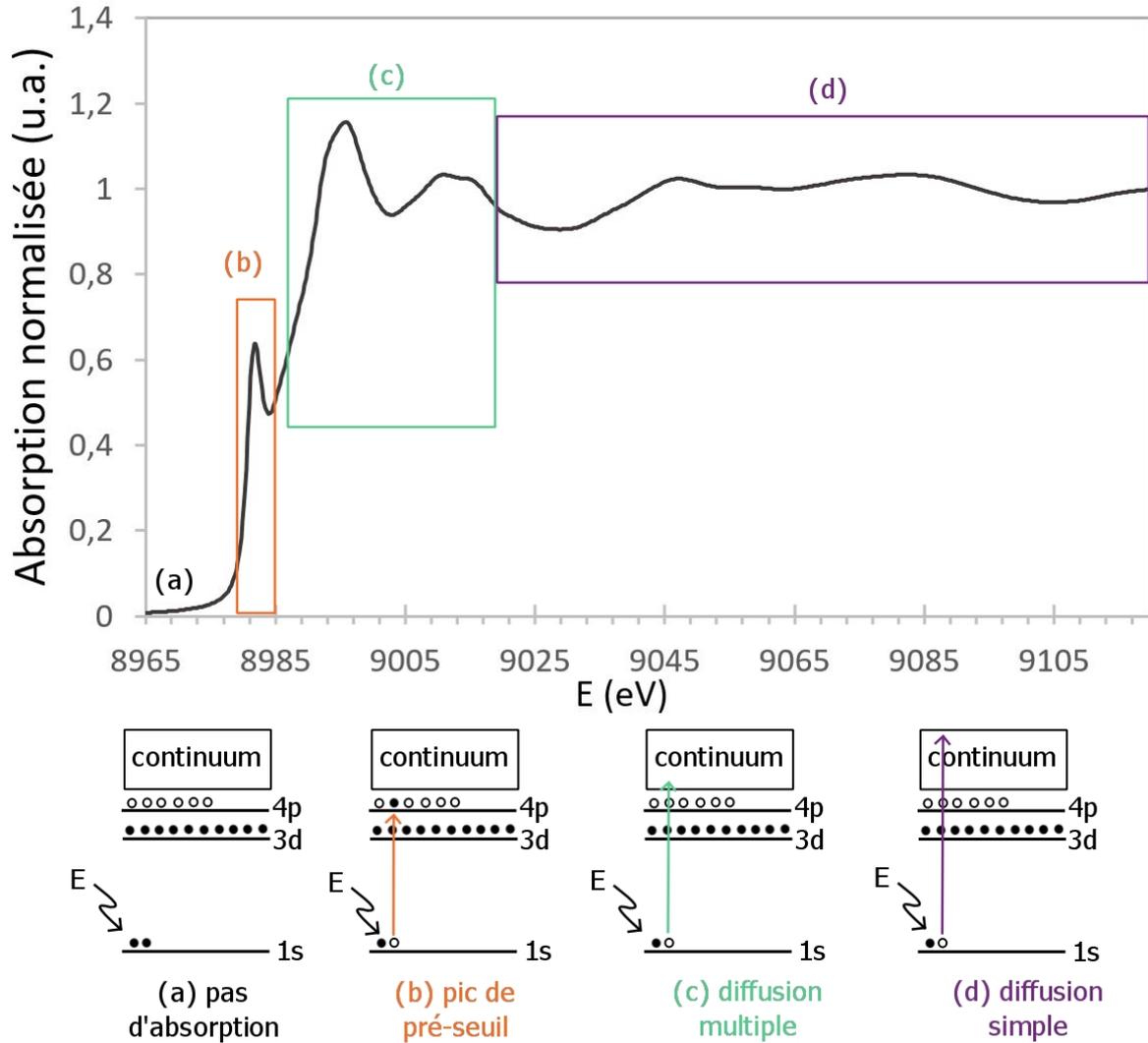


FIGURE 2.2 Exemple d'un spectre XAS au seuil K du cuivre d'un composé avec Cu au degré d'oxydation I (cuprite).

2.3.2 Interprétation des spectres XANES

Les spectres XANES sont interprétés à partir des positions et des intensités des pics de pré-seuil, mais également de la position du seuil lui-même, qui renseigne sur le degré d'oxydation. D'autre part, la formation des oscillations après le seuil, dues aux diffusions multiples avec les atomes environnants, ne peut pas être interprétée théoriquement sans modélisation numérique. Leur interprétation repose ici sur la comparaison avec des matériaux de référence. En effet, les mêmes structures locales induisent les mêmes oscillations.

XANES au seuil K du cuivre

La Figure 2.3 montre les spectres XANES au seuil K du cuivre des minéraux de référence (présentés en partie 2.1.2) et d'un verre. Le verre incolore contenant Cu^+ fait partie des échantillons présentés dans le Chapitre 3.

Pour le cuivre métallique ($[\text{Ar}]4s^13d^{10}$) et les degrés d'oxydation (I) et (II) du cuivre, le niveau d'énergie 4p est inoccupé. La transition $1s \rightarrow 4p$, autorisée par les règles de sélection citées plus haut, est donc possible pour tous les composés contenant du cuivre, quelque soit son état d'oxydation. Ainsi, sur la Figure 2.3 on voit les pics A (8980 eV, cuivre métallique), B (8981.6 eV, cuprite) et B' (8983 eV, verre contenant Cu^+) correspondant tous les trois à cette transition. Dans les quatre composés de référence contenant uniquement Cu(II) (Tenorite, Malachite, Chalcantite et Azurite, voir Tableau 2.2), le pic de pré-seuil dû à la transition $1s \rightarrow 4p$ se retrouve également, décalé vers les plus hautes énergies. Ils sont notés par des traits verticaux sans lettre. La position du pic dépend du degré d'oxydation et de l'environnement du cuivre. Par exemple, le décalage entre B et B' (8981.6/8983 eV) est dû à la différence d'environnement du Cu(I) entre la cuprite et le verre [Farges *et al.*, 2006; Maurizio *et al.*, 2000; Rothe *et al.*, 1998].

Une autre transition vers des états d'énergie inoccupés crée un pic de pré-seuil pour le cuivre Cu(II) . Le niveau 3d est partiellement rempli ($\text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}]4s^03d^9$) et, bien que les transitions $1s \rightarrow 3d$ soient interdites par la règle de sélection de Laporte, le pic de pré-seuil E correspondant est visible vers 8978 eV (Fig. 2.3 insert). La symétrie du site (tétraédrique ou octaédrique) peut faire varier l'intensité de ce pic E [Briois *et al.*, 2000].

Le pic C est le pic le plus intense, nommé raie blanche. Sa forme et sa position précise, quelques eV après le seuil, dépend largement des composés. Les pics A (8980 eV) et D (9002.8 eV) sont caractéristiques du cuivre métallique. Les intensités des pics de pré-seuil sont proportionnelles à la concentration d'absorbeur. Par exemple, si l'intensité du pic B' diminue, la concentration d'ions Cu^+ dans le verre diminue d'autant.

Finalement, les spectres expérimentaux seront interprétés à partir des intensités et des positions des pics de pré-seuil. La comparaison directe avec les composés de référence est également utile, quand les phases identifiées sont identiques à ces composés (cuprite ou cuivre métallique qui cristallise dans le verre par exemple).

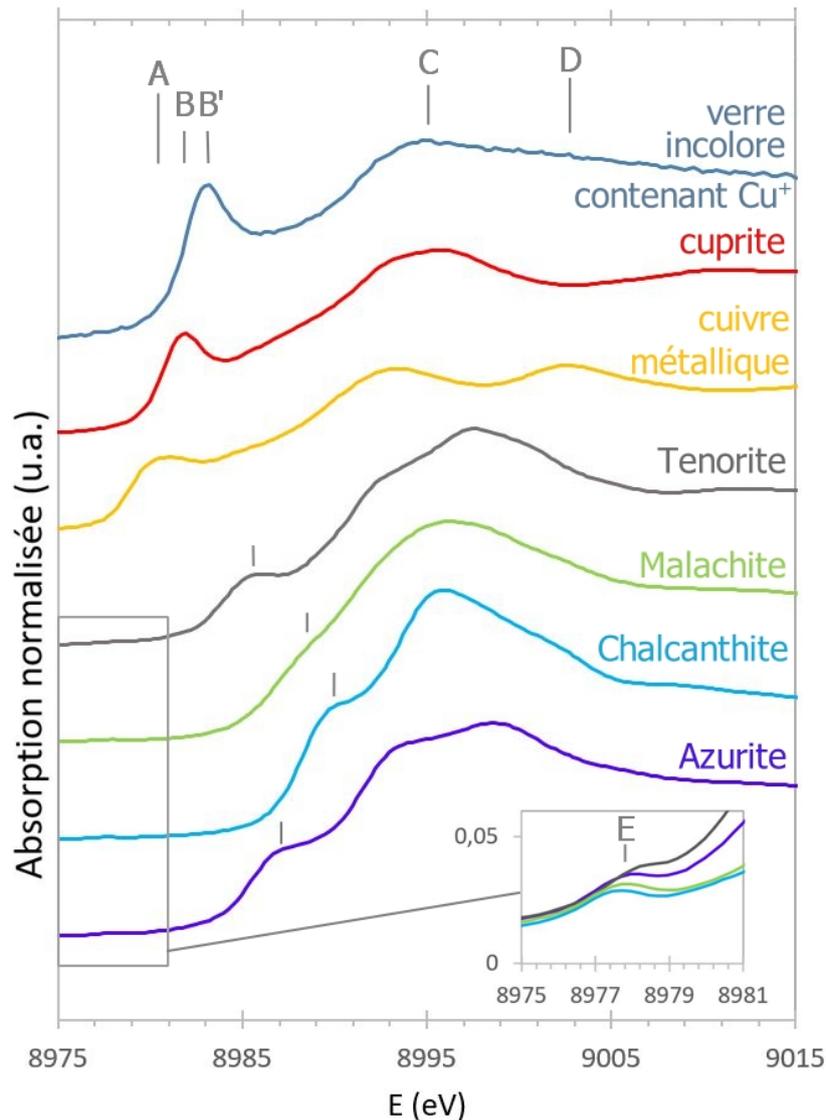


FIGURE 2.3 Spectres XANES au seuil K du cuivre de composés de référence.

XANES au seuil L_3 du cuivre

Les seuils $L_{2,3}$ correspondent à l'excitation des électrons depuis le niveau de cœur $2p$. Les structures observées au seuil L_3 et au seuil L_2 sont très similaires et étudier le seuil L_3 seul permet d'obtenir les mêmes informations. La Figure 2.4 montre les spectres XANES au seuil L_3 du cuivre des composés de référence présentés dans la partie 2.1.2.

L'azurite et la tenorite contiennent du cuivre $Cu(II)$, dont le niveau d'énergie $3d$ est partiellement rempli. Le pic d'absorption intense (pic A) à 931.8 eV (pour l'azurite) and 932 eV (pour la tenorite) correspond à une transition électronique $2p^63d^9 \rightarrow 2p^53d^{10}$ [Grioni *et al.*, 1989; Meulenberg *et al.*, 2004; Tanaka *et al.*, 2008; Thakur *et al.*, 2010; van der Laan *et al.*, 1992]. Cette transition est intense car elle est autorisée par les règles de sélection, dont celle de Laporte ($\Delta m_s = \pm 1$). La position du pic A dépend de la force du champ de ligands

autour du cuivre : une forte stabilisation du champ de ligands décale le pic A vers de plus grandes énergies [van der Laan *et al.*, 1992].

Dans le spectre de la cuprite, utilisée comme composé de référence pour Cu(I), le pic le plus intense (pic B) est à 934.5 eV et est causé par la transition électronique $2p^63d^94sp^1 \rightarrow 2p^53d^{10}4sp^1$. Elle est rendue possible par l'hybridation des orbitales 3d et 4sp dans l'état fondamental [Thakur *et al.*, 2010]. La section efficace d'absorption pour cette transition est néanmoins plus faible que celle du pic A [Griani *et al.*, 1989]. L'absorption principale pour le cuivre métallique à 933.5 eV est due à la transition électronique $2p^63d^9 \rightarrow 2p^53d^{10}$, rendue possible par l'hybridation 4s-3d. En effet, cette hybridation permet les transitions vers les niveaux d puisqu'au lieu de 10, on considère que 9.6 électrons occupent l'orbitale d [Griani *et al.*, 1989].

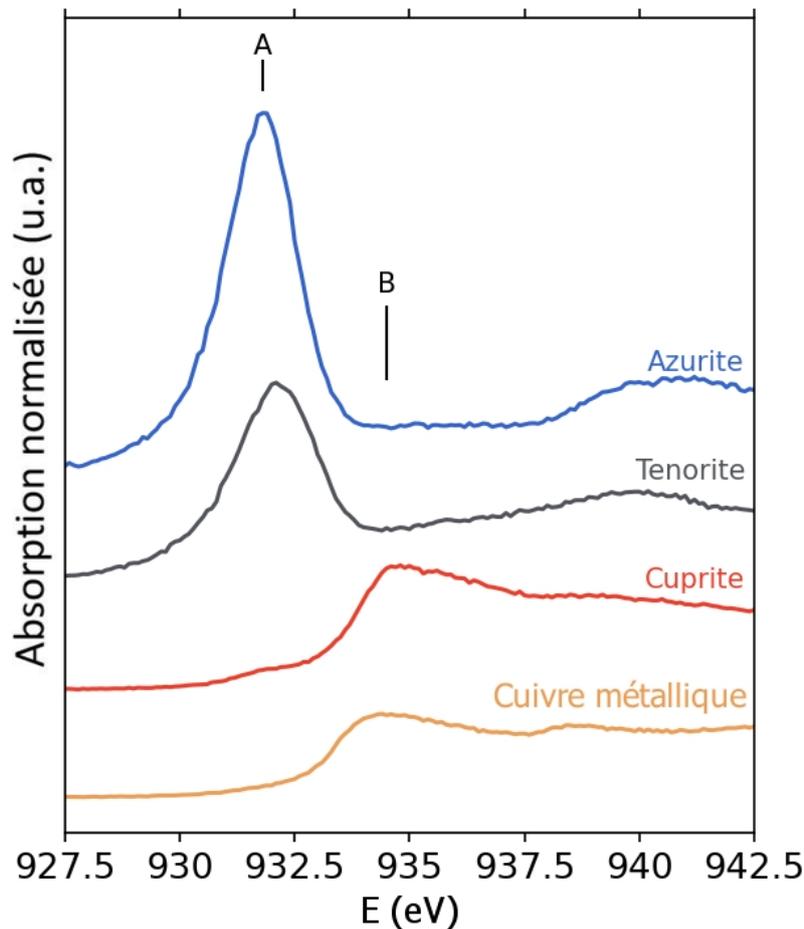


FIGURE 2.4 Spectres XANES au seuil L₃ du cuivre de composés de référence.

XANES au seuil K de l'étain

La Figure 2.5 montre les spectres XANES au seuil K de l'étain des minéraux de référence présentés en partie 2.1.2. La position de la raie blanche est utilisée pour déterminer l'état d'oxydation de l'étain. En effet, les composés pour lesquels le degré d'oxydation est (IV), c'est-à-dire pour la cassitérite SnO_2 , la sorensenite et la stokesite (voir Tableau 2.2), le maximum de ce pic est à 29210.8 eV. Pour le degré d'oxydation (II) c'est-à-dire SnO , le pic est à 29207.3 eV. Pour des échantillons dont les spectres XANES ont une raie blanche entre ces deux valeurs, une interpolation linéaire permet d'évaluer la proportion de Sn^{2+} et de Sn^{4+} dans le verre.

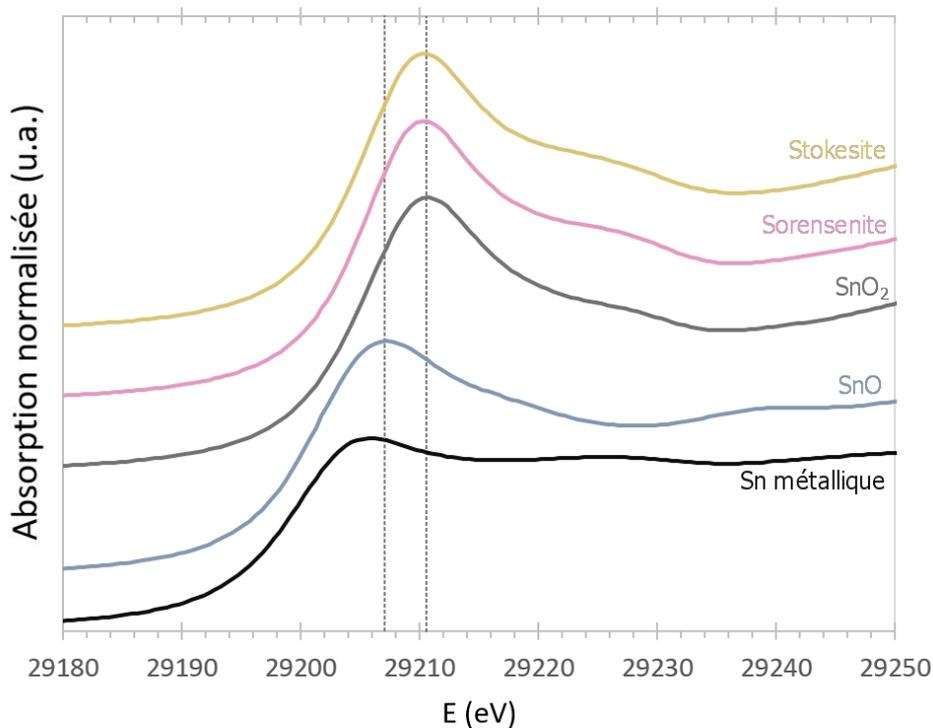


FIGURE 2.5 Spectres XANES au seuil K de l'étain de composés de référence.

2.3.3 Mise en œuvre expérimentale

La spectroscopie d'absorption X utilise le rayonnement synchrotron pour la production de rayons-X avec une énergie correspondant aux seuils d'absorption recherchés. Le synchrotron est un accélérateur d'électrons circulaire. Les électrons circulent et sont accélérés dans un anneau de stockage, en étant maintenus dans une trajectoire circulaire par des aimants de courbures (dipôles). Des "lignes de lumières" sont aménagées sur son pourtour, puisque la trajectoire courbe des électrons émet un rayonnement électromagnétique : le rayonnement synchrotron.

Toutes les acquisitions de spectres XAS ont été réalisées au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France). La Figure 2.6 montre les différents éléments du fonctionnement du synchrotron. Les lignes de lumière surlignées (SAMBA, ODE, LUCIA) ont toutes les trois été utilisées :

- SAMBA (Spectroscopy Applied to Material Based on Absorption) et ODE permettent toutes les deux d'accéder à des gammes d'énergie dans les rayons-X durs, utiles pour mesurer les spectres aux seuils K. SAMBA fonctionne par balayage en énergie, permettant un bon rapport signal/bruit [Fonda *et al.*, 2012].
- ODE (Optique Dispersive EXAFS), de son côté, permet de focaliser sur l'échantillon un faisceau contenant toutes les énergies de la gamme à étudier. Le spectre d'absorption est détecté par un système de dispersion optique, qui sépare les énergies des photons après le passage dans l'échantillon. L'enregistrement de chaque spectre est donc très rapide, ce qui est utile pour réaliser des suivis de processus rapides *in situ*, par exemple lors d'un traitement thermique. On peut facilement enregistrer un spectre toutes les 30s [Baudeflet *et al.*, 2011].
- LUCIA (Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption) permet d'obtenir un micro-faisceau utile pour la caractérisation d'échantillons hétérogènes. Le domaine d'énergie est celui des rayons-X "tendres" (0.8-8 keV), et a été utilisé aux seuils $L_{2,3}$ du cuivre (930 eV) [Vantelon *et al.*, 2016].

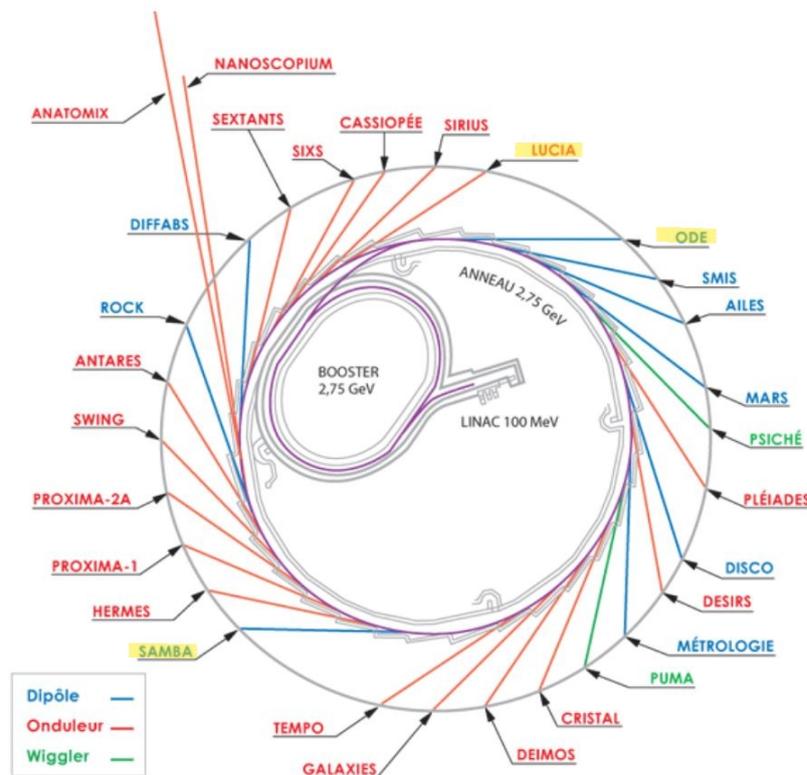


FIGURE 2.6 Schéma des lignes de lumière du synchrotron SOLEIL. Les noms surlignés en jaune ont été utilisés pour les analyses présentées dans la thèse. Schéma : site internet du synchrotron SOLEIL.

Acquisitions à température ambiante aux seuils K de Cu et Sn (SAMBA)

Les mesures sur la ligne SAMBA aux seuils K de Cu (8979 eV) et Sn (29200 eV) utilisent pour la sélection de l'énergie des photons un monochromateur à double réflexion de Bragg, composé de deux cristaux Si(220). Il permet d'avoir une très bonne résolution en énergie ($\Delta E/E = 6.10^{-5}$ à 15 keV). Le pas d'énergie utilisé est 0.25 eV pour le seuil K de Cu et 0.5 eV pour le seuil K de Sn. La taille de faisceau est $300 \times 300 \mu\text{m}^2$. Le temps de comptage est adapté entre 0.025 et 0.1s pour s'adapter à la concentration de l'atome absorbeur. Pour chaque échantillon, 6 spectres sont enregistrés pour être moyennés et ainsi améliorer le rapport signal/bruit.

Les verres contenant moins de 1 mol% CuO sont préparés sous forme de lames à faces parallèles d'épaisseur choisie pour optimiser le signal obtenu en transmission. Grâce au programme Absorbix [Michalowicz *et al.*, 2009], l'épaisseur est calculée pour maximiser le seuil $\Delta\mu x$, avec une absorption maximale ne dépassant pas $\mu x = 2.7$ [Calvin, 2013]. Les échantillons les plus concentrés en atome absorbeur sont broyés et dilués avec une poudre de saccharose, qui est très peu absorbante dans le domaine des rayons-X. La dilution est calculée avec Absorbix pour optimiser les mêmes paramètres que pour les lames minces, et des pastilles sont pressées sous 2 bar, puis recouvertes de ruban adhésif Kapton. Les minéraux de référence notamment sont préparés de la sorte.

Les échantillons ne pouvant pas être détruits (verres anciens) et les échantillons très dilués sont mesurés avec le mode de détection de fluorescence. Les rayons-X ré-émis grâce à la désexcitation des électrons après la création d'un trou sur le niveau 1s sont détectés, avec une intensité qui correspond à l'absorbance des rayons-X du faisceau synchrotron. Le porte échantillon est placé de sorte que l'angle d'incidence du faisceau soit 45° . L'angle entre l'incidence du faisceau et le détecteur de fluorescence est 90° .

La Figure 2.7 montre le porte-échantillon multiple permettant de mesurer les spectres XANES de plusieurs échantillons de manière automatisée. A droite, des pastilles diluées avec le saccharose sont visibles. A gauche, des lames à faces parallèles et au centre, des verres anciens sont également visibles sur la photo.



FIGURE 2.7 Porte-échantillon multiple utilisé pour les mesures XAS aux seuils K du cuivre et de l'étain sur la ligne SAMBA.

Acquisitions *in situ* lors du traitement thermique aux seuil K de Cu et Sn (SAMBA)

Pour les strikings sous air suivis *in situ* sur la ligne SAMBA, l'échantillon est placé dans un mini-four de la marque Linkam dont les différentes caractéristiques sont montrées sur la Figure 2.8. Au centre de la platine, la cavité en alumine est chauffée sur sa base par une résistance chauffante. Sa température est réglée à partir d'une température de consigne réglée sur un contrôleur associé et régulée à l'aide d'un thermocouple interne (thermocouple de contrôle).

La cavité en alumine est protégée de l'échantillon par une couche de platine d'épaisseur 150 μm car lors du striking le verre peut adhérer au fond du four. La température à la surface du platine est contrôlée préalablement à l'aide d'un thermocouple avec l'échantillon en place : une consigne à 760 $^{\circ}\text{C}$ permet une température d'environ 680 $^{\circ}\text{C}$ à la surface du platine en contact avec l'échantillon. De même, une consigne à 600 $^{\circ}\text{C}$ permet une température d'environ 510 $^{\circ}\text{C}$ au niveau de l'échantillon. Afin d'améliorer l'homogénéité de la température, la convection est limitée à l'aide d'un ruban adhésif Kapton, transparent aux rayons-X, placé devant le four (Fig 2.8 à droite).

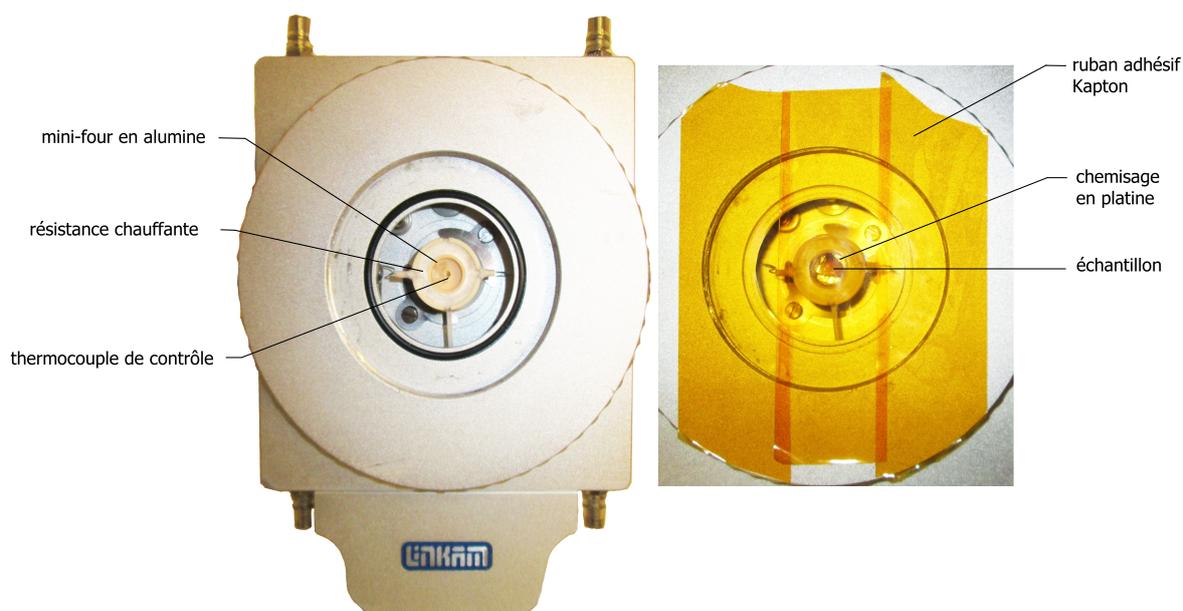


FIGURE 2.8 Schéma du mini-four utilisé pour les suivis *in situ* des spectres XANES aux seuils K du cuivre et de l'étain pendant le striking sous air, sur la ligne SAMBA.

Les strikings sous air dans le mini-four sont répétés pour être suivis au seuil K de Cu et au seuil K de Sn. Les spectres au seuil K de Cu sont enregistrés entre 8850 et 8527 eV avec un pas de 0.25 eV et un temps de comptage de 0.05 s à 3.5 min d'intervalle. Les spectres au seuil K de Sn sont enregistrés entre 29048 et 29944 eV avec un pas de 0.5 eV et un temps de comptage de 0.05 s, à 4 min d'intervalle. Vingt positions sont repérées préalablement, réparties sur l'ensemble de l'échantillon. Après 7 spectres enregistrés sur un point (soit 25-28 min selon le seuil), le faisceau est déplacé. Cela permet de ne pas avoir en plus du striking un

effet de l'irradiation sur le développement de la couleur et la modification du spectre XANES. Les spectres sont enregistrés avec le mode de détection de fluorescence X. Les positions du faisceau incident et du détecteur de fluorescence sont visibles sur la Figure 2.9.

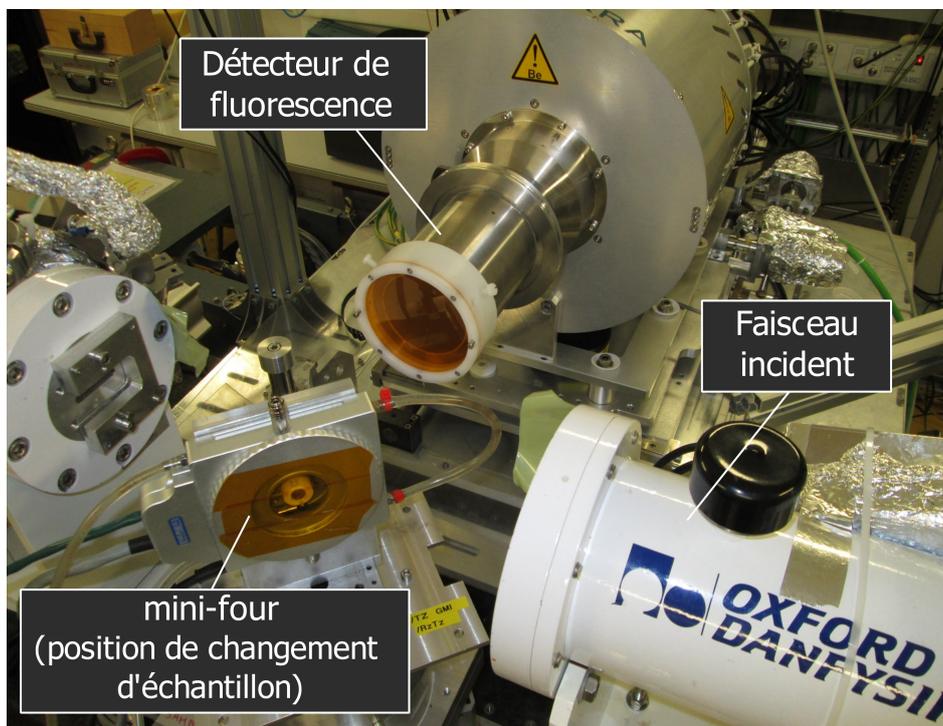


FIGURE 2.9 Montage du mini-four Linkam sur la ligne de lumière SAMBA. La position vue ici est la position de changement d'échantillon. Pour les mesures, une rotation de 90° permet de placer l'échantillon par rapport au faisceau et au détecteur avec des angle d'incidence et de sortie de 45° .

Acquisitions à température ambiante aux seuil $L_{2,3}$ de Cu (LUCIA)

La ligne de lumière LUCIA permet d'obtenir un faisceau focalisé de taille $5 \times 200 \mu\text{m}^2$, allongé horizontalement. Le monochromateur utilisé est constitué de cinq doubles cristaux fabriqués par Kohzu. Le faisceau et la normale à la surface des échantillons forment un angle de 25° , et le mode de détection en fluorescence est choisi, avec un angle de 90° entre le faisceau incident et le détecteur de fluorescence. L'ensemble du système est sous un vide primaire lors de la mesure. Les spectres sont enregistrés sur la gamme d'énergie 925-960 eV avec un pas de 0.1 eV. Le temps de comptage pour chaque point est gardé à 4s et 1 à 2 spectres sont enregistrés à chaque fois, selon le rapport signal/bruit obtenu.

Les échantillons sont disposés à plat sur une plaque en aluminium, comme montré sur la Figure 2.10. Les minéraux de référence sont quant à eux collés en poudre sur scotch carbone. Un papier blanc fluorescent sous rayons-X permet de repérer à l'écran le faisceau et aide à réaliser les pointés sur les échantillons à analyser.

Pour analyser des échantillons hétérogènes (présentant un profil de coloration ou bien des rayures), le gradient ou les rayures sont placées horizontalement, pour que le faisceau

n'intercepte qu'une couleur à la fois. Les repérages des points d'intérêts pour les échantillons rayés sont réalisés grâce à une cartographie de fluorescence X de l'échantillon, réalisée directement sur LUCIA avec le micro-faisceau. Les cartographies sont comparées avec les profils de composition mesurés préalablement par EPMA, qui permettent de relier les positions aux rayures visibles à l'œil nu.

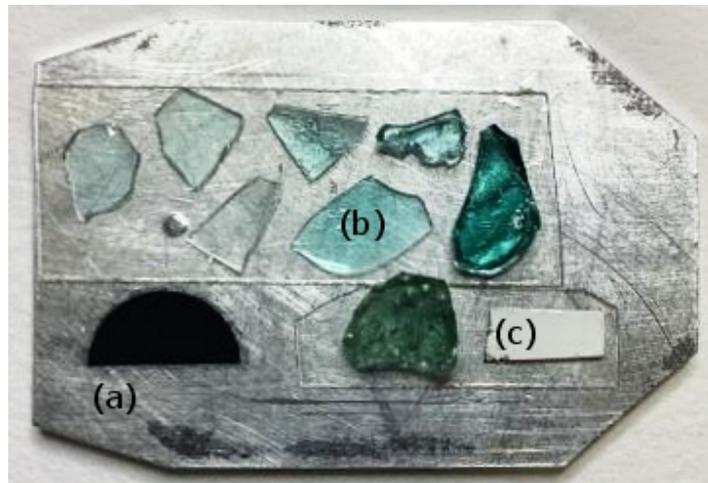


FIGURE 2.10 Porte échantillon en aluminium utilisé pour les mesures XANES aux seuils $L_{2,3}$ du cuivre sur LUCIA. (a) Minéral de référence collé sur scotch carbone. (b) Échantillons de verres collés à plat sur la plaque. (c) Papier fluorescent sous rayons-X permettant de repérer le faisceau par rapport à la plaque.

Acquisitions *in situ* lors du traitement thermique avec atmosphère contrôlée au seuil K de Cu (ODE)

Le faisceau utilisé sur ODE est filtré en énergie par un polychromateur cristal courbe Si(311). Le changement continu d'angle de Bragg sur le cristal courbé permet d'avoir une gamme d'énergies continues dans le faisceau réfléchi. Le faisceau au niveau de l'échantillon a un diamètre de 70 μm . La corrélation entre la position et l'énergie du photon X est exploitée à l'aide d'un détecteur résolu spatialement. La correspondance entre la position sur le détecteur et l'énergie est déterminée grâce à la calibration à partir d'une feuille de cuivre métallique, dont le spectre est enregistré régulièrement pendant la semaine de mesures. Finalement, la gamme d'énergie mesurée est 8908-9163 eV et la résolution spatiale du détecteur permet d'avoir un pas d'énergie de 0.25 eV.

Le micro-four utilisé est constitué d'un fil de platine iridié (10% Ir) qui sert à la fois de support et de résistance chauffante. En effet, le fil est relié sur ses deux extrémités à un circuit électrique qui permet d'imposer un courant. Le fil peut donc chauffer jusqu'à 1400 °C pour un courant de l'ordre de 30 A. Une calibration en température préalable (hors du cadre de la thèse) a permis de déterminer la correspondance entre la tension appliquée et la température au niveau de l'orifice à l'aide de sels et minéraux dont les températures de fusion sont connus,

entre 337 et 1391 °C. La Figure 2.11 montre une vue schématique du montage. L'article par Neuville *et al.* donne plus de détails sur ce montage [Neuville *et al.*, 2014].

Les échantillons sont réduits en poudre et mélangés à de l'éthanol pour former une pâte, qui peut être placée dans l'orifice circulaire (diamètre 500 μm percé dans la partie aplatie du fil de platine. Un chauffage (autour de 1300 °C) de quelques secondes sous air permet de fondre le verre et d'évaporer ou brûler l'éthanol. Le résultat est un film mince de verre obstruant l'orifice du fil. Un capot étanche placé autour du fil et relié à des bouteilles de gaz permet de choisir l'atmosphère pendant le traitement thermique. L'atmosphère utilisée est un mélange d'Argon et de dihydrogène H_2 ($\text{Ar}+2\text{mol}\%\text{H}_2$), qui permet d'obtenir une réduction forte. Pendant les traitements thermiques, un spectre est enregistré toutes les 30 s.

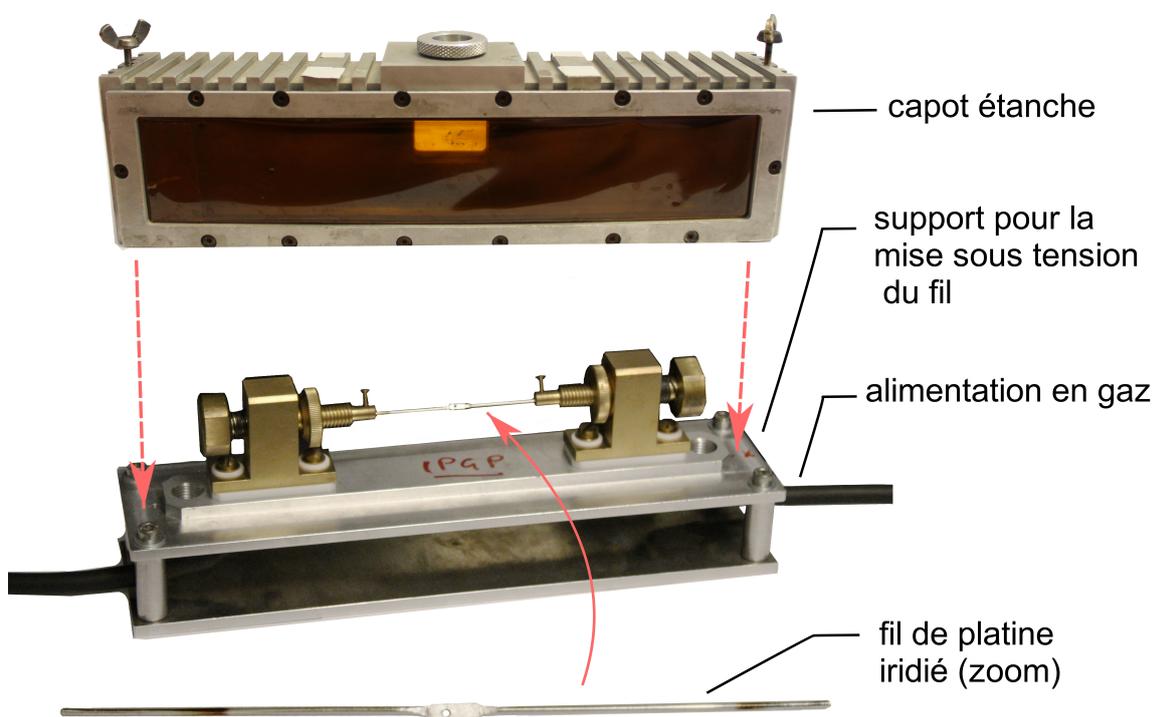


FIGURE 2.11 Schéma du montage utilisant le fil chauffant mis sous tension, sous atmosphère imposée par des bouteilles.

Les expériences sur ODE pour réaliser des suivis *in situ* sont difficiles. En effet, la qualité du signal XANES est souvent détériorée par des micro-bulles interceptant le faisceau, créant des hétérogénéités dans l'échantillon qui déforment le signal. La dilatation thermique au début des traitements thermiques d'autre part déplace rapidement le fil et la perforation n'est plus centrée sur le faisceau. Il faut déplacer la platine rapidement pour retrouver l'alignement. C'est pourquoi les premières secondes des traitements thermiques ne peuvent en général pas être suivies. Un ré-alignement est parfois nécessaire au milieu d'un traitement thermique également.

2.3.4 Traitement des spectres

XANES aux seuil K de Cu et Sn (SAMBA)

Les intensités (en transmission ou fluorescence) enregistrées sont d'abord divisées par l'intensité du faisceau incident. Les spectres sont calibrés en énergie à partir des mesures régulières de feuilles de cuivre métallique et d'étain métallique. Les énergies sont donc décalées pour que les position des seuils du cuivre et de l'étain métallique soient à 8978.9 et 29200 eV respectivement [Bearden et Burr, 1967]. L'énergie du seuil est définie comme le premier maximum de la dérivée c'est-à-dire le point d'inflexion dans la montée en absorbance.

Les spectres sont ensuite normalisés avec le logiciel ATHENA [Ravel et Newville, 2005], qui détermine des fonctions de pré-seuil et de post-seuil linéaires. Cela permet de ramener l'intensité avant le seuil à zéro et aux intensités après le seuil de converger vers 1 aux hautes énergies. Cette normalisation est essentielle pour comparer les spectres entre eux et avec la littérature. Avec le même logiciel ATHENA, pour les spectre enregistrés en fluorescence, les échantillons les plus concentrés en atome absorbeur sont corrigés des effets d'auto-absorption.

XANES au seuil K de Cu (ODE)

Les intensités enregistrés sont divisées par l'intensité du faisceau incident. Cette dernière est mesurée à chaque changement dans le montage : l'utilisation ou non du capot et un changement de gaz utilisé donne lieu à une nouvelle mesure. La correspondance entre la position sur le détecteur et l'énergie mesurée est calibrée à l'aide des spectres du cuivre métallique : quatre coefficients de calibrations [c_0, \dots, c_3] sont déterminés, pour que la relation entre le pixel numéro i p_i et l'énergie numéro i E_i soit :

$$E_i = c_0 + c_1 p_i + c_2 p_i^2 + c_3 p_i^3 \quad (2.2)$$

L'énergie du seuil du cuivre métallique est fixée à 8978.9 eV au niveau du point d'inflexion dans la montée en absorbance [Bearden et Burr, 1967]. Les spectres sont ensuite normalisés en utilisant le paquet "larch" sur Python. L'utilisation de Python par rapport à ATHENA est utile car le nombre de spectres à normaliser est important (environ 6300 spectres au total). Le traitement de données n'est cependant pas différent de ce qui peut être fait sur l'interface graphique d'ATHENA. La normalisation est réalisée en déterminant des fonctions polynomiales de degré 2 sur les partie pré-seuil et post-seuil. Comme pour les données acquises sur SAMBA, la normalisation permet de ramener à zéro l'absorption avec le seuil et à ce que vers les hautes énergies, l'absorption tende vers 1.

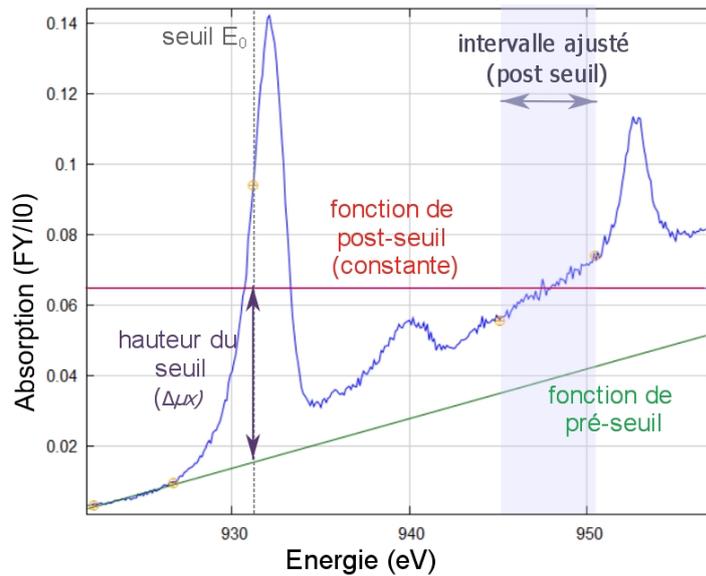
XANES aux seuils $L_{2,3}$ de Cu (LUCIA)

Comme pour les autres seuils, les spectres enregistrés en détection de fluorescence (FY pour Fluorescence Yield) sur LUCIA sont divisés par l'intensité du faisceau incident ($\mu x(E) = \text{FY}/I_0$). Le seuil L_3 présente un meilleur rapport signal/bruit que le seuil L_2 , qui n'est pas utilisé. L'énergie est calibrée en fixant la position du seuil L_3 (point d'inflexion ou maximum de la dérivée) du spectre de la tenorite CuO à 931.2 eV [Thakur *et al.*, 2010]. La normalisation, montrée en Figure 2.12, consiste en deux étapes :

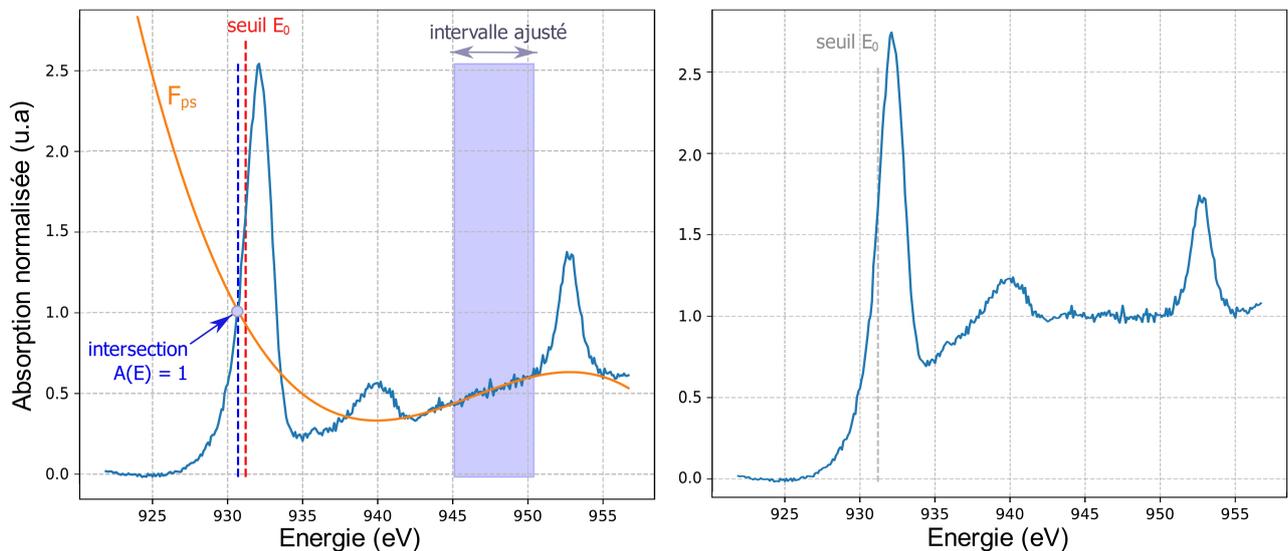
- (a) La détermination sur ATHENA de la hauteur du seuil $\Delta\mu x$, à partir de la différence au niveau du seuil E_0 de la fonction de pré-seuil et de post-seuil trouvée. La fonction de pré-seuil linéaire est soustraite, ce qui ramène la pré-seuil autour de zéro. La fonction de post-seuil est une constante. En effet, la forme du spectre non normalisé (Figure 2.12a) causait une mesure de $\Delta\mu x$ négative pour une fonction de post-seuil linéaire. Une fonction constante est ici une meilleure mesure de la hauteur réelle du seuil. Le spectre est divisé par $\Delta\mu x$ pour obtenir un seuil de hauteur 1 : $A(E) = \mu x(E)/\Delta\mu x$.
- (b) La déformation du spectre après le seuil pour redresser le spectre et que l'absorption $A_{redresse}$ tende vers 1 vers les hautes énergies. On appelle F_{ps} la fonction de post-seuil déterminée pour le redressement. La transformation, appliquée seulement après le seuil, est :

$$A_{redresse}(E) = A(E) - F_{ps}(E) + 1 \quad (2.3)$$

Cette étape est réalisée sur Python. La fonction F_{ps} est un polynôme d'ordre 3 ajusté sur le même intervalle post-seuil que précédemment, et contraint pour passer par l'intersection $A(E)=1$, c'est à dire le premier point où l'absorption normalisée prend la valeur 1. Ainsi, les déformations du spectre proche du seuil causées par le redressement sont bien moins grandes qu'en utilisant une fonction linéaire ajustée sur l'intervalle post-seuil : une discontinuité indésirable sans aucune signification physique apparaissait alors. La Figure 2.12b montre cette deuxième étape de la normalisation.



(a) Détermination de la hauteur du seuil réalisée sur ATHENA.



(b) Redressement autour de la valeur 1 réalisé sur Python. gauche : absorption normalisée avant le redressement. droite : absorption normalisée après le redressement.

FIGURE 2.12 Normalisation en deux étapes des spectres XANES au seuil L_3 du cuivre. Le spectre de la tenorite CuO est montré ici.

2.3.5 Exploitation numérique des suivis temporels

Principe général

Les suivis temporels des modifications des spectres XANES lors des traitements thermiques réalisés sur ODE avec le fil chauffant reflètent des réactions redox et des phénomènes de cristallisation. Ils sont analysés à l'aide de factorisations matricielles appelées NMF (Non-negative Matrix Factorization). L'intérêt de cette méthode est d'obtenir une déconvolution

des spectres XANES sans avoir de spectres de référence. En effet, pour un groupe de spectres XANES, l'algorithme de NMF permet de trouver des signaux, qui, additionnés avec différents coefficients de mélange, permettent de reproduire chaque spectre du groupe. Ces signaux dits "composantes NMF" sont trouvés sans faire de supposition sur leur forme. En revanche, leur interprétation permet de comprendre les variations des spectres XANES du groupe étudié.

Une première étape utilise la PCA (Principal Component Analysis) pour choisir le nombre de composantes à chercher pour la factorisation NMF. L'analyse PCA et la factorisation NMF sont toutes les deux réalisées sur Python à l'aide du paquet scikit-learn.

Choix du nombre de composantes avec la PCA

L'analyse des composantes principales (Principal Component Analysis ou PCA) est une première étape réalisée en amont afin de déterminer le nombre de composantes qui représentent efficacement les variations des spectres, en éliminant les variations non significatives. Cela donne le nombre de composantes k à chercher dans la décomposition matricielle ultérieure.

Le fonctionnement mathématique de la PCA peut être expliqué de la manière suivante [Fehse *et al.*, 2019; Wasserman, 1997] :

En termes d'algèbre linéaire, la PCA est une méthode de réduction de dimension. Dans un groupe de données contenant n spectres, chaque spectre peut être considéré comme un vecteur de base d'un espace de dimension n . La PCA permet de déterminer un sous-espace de dimension $<n$, formé par des vecteurs de bases nommés composantes principales. Cela élimine les dimensions qui expliquent les variations les plus faibles entre les spectres, et conserve les dimensions qui expliquent les plus grandes des variations.

Le groupe de spectre à analyser forme une matrice A . Elle a une taille $n \times p$ avec n le nombre de spectres et p est l'échantillonnage en énergie, c'est-à-dire le nombre d'énergies différentes enregistrées pour chaque spectre. La matrice carrée $A^T A$ de taille $n \times n$ est appelée matrice de covariance : les coefficients de cette matrice mesurent les similitudes entre spectres deux à deux. Le changement de base réside dans la diagonalisation de cette matrice de covariance. On nomme λ_i les valeurs propres de cette matrice de covariance, chacune associée à un vecteur propre. Chacun explique une direction de variation entre les spectres dans l'espace de dimension $n \times n$.

Pour chaque valeur propre λ_i , on définit la variance expliquée par : $(\text{variance expliquée})_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n}$. C'est la proportion de variance entre les spectres qui peut être expliquée par la composante principale i . On peut ranger ces variances expliquées dans l'ordre décroissant comme c'est montré pour les dix plus grandes dans la Figure 2.13.

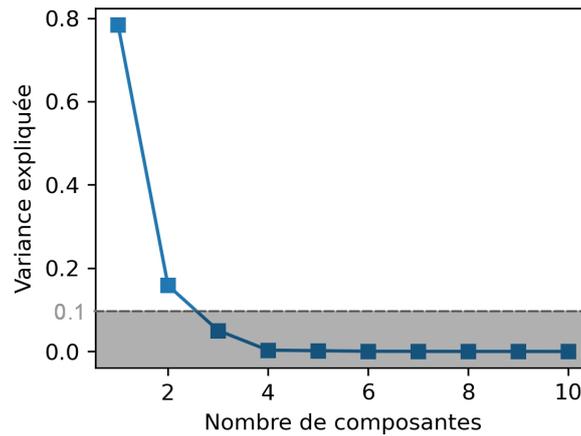


FIGURE 2.13 Variances expliquées associées aux vecteurs propres de la matrice de covariance $A^T A$, rangées par ordre décroissant.

A partir des variances expliquées rangées dans l'ordre décroissant, le nombre de directions de variations entre spectres (de vecteurs propres) est choisi pour ne sélectionner que les plus grandes variances expliquées. Pour cela, plusieurs critères existent [Woelffel *et al.*, 2015]. On choisit de seuiller les variances expliquées à 0.1 : les directions représentant moins de 10% de la variance sont éliminées. Sur l'exemple de la Figure 2.13, cela signifie que 2 vecteurs propres sont les composantes principales, car ils représentent 90% des variations des spectres.

Pour la décomposition matricielle ultérieure, cela implique de chercher $k=3$ composantes, puisqu'il y a deux directions principales de variations. On vérifie par la suite la pertinence de ce critère : si le nombre de composantes choisi pour la décomposition matricielle permet d'ajuster les données expérimentales correctement, ce nombre est adéquat. Sinon, il faut prendre un nouveau critère.

Factorisation matricielle non-négative (NMF)

La factorisation NMF consiste à déterminer k composantes qui permettent d'ajuster l'ensemble du groupe de spectres expérimentaux, avec des sommes pondérées. Les poids des composantes dans chacun des ajustements sont appelés "coefficients de mélange". Une contrainte imposée à ces composantes est de ne contenir aucun élément négatif. Ainsi, l'interprétation selon l'absorption des rayons-X, qui n'est jamais négative, est possible.

Avec A la matrice contenant les spectres expérimentaux, M la matrice des coefficients de mélange, C la matrice contenant les composantes NMF et ε une matrice résiduelle expliquant l'écart entre l'ajustement et les spectres expérimentaux, la décomposition NMF s'écrit :

$$A = MC + \varepsilon \quad (2.4)$$

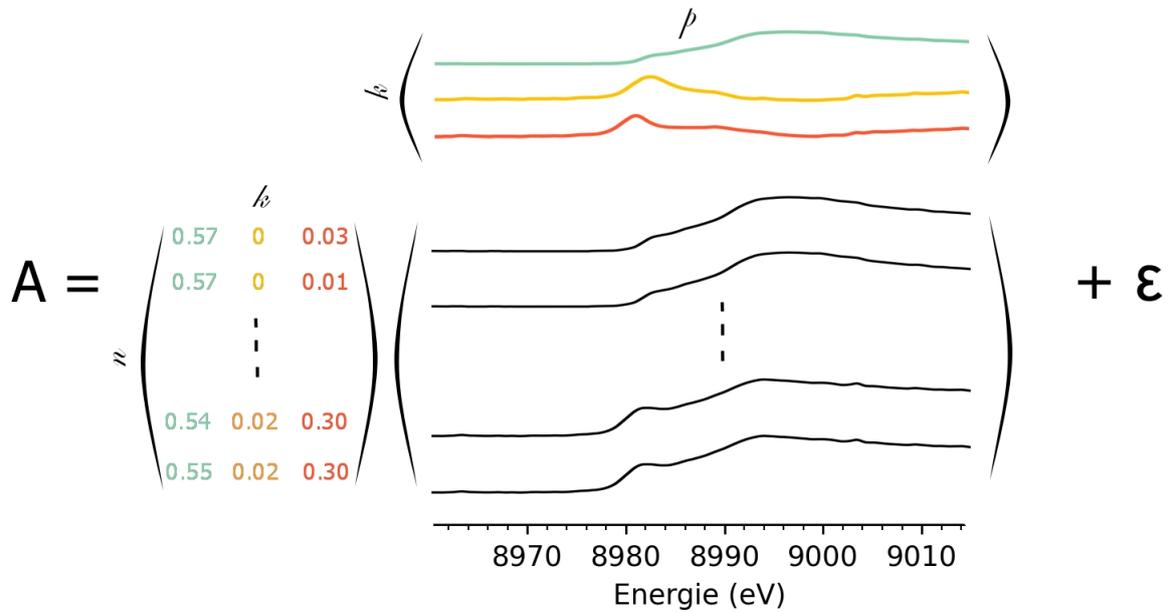


FIGURE 2.14 Décomposition par factorisation matricielle non-négative (NMF) en utilisant $k=3$ composantes. Chaque spectre dans le groupe peut être décomposé en une somme pondérée par les coefficients de mélange des 3 composantes. Les coefficients de mélanges sont dans la matrice $n \times k$ à gauche. Les composantes sont dans la matrice $k \times p$ en haut. ϵ est la matrice contenant les erreurs, c'est à dire principalement le bruit.

La Figure 2.14 illustre cette décomposition matricielle. La factorisation est obtenue en minimisant une fonction de coût (plus de détails dans Woelffel *et al.* [2015]) mesurant la distance entre A et MC de manière alternative : M est modifiées puis C , et ainsi de suite. Telle qu'écrite dans l'équation 2.4, la décomposition n'est pas unique. Pour obtenir un résultat reproductible, une estimation initiale est prise qui utilise une décomposition en valeurs singulières non-négatives [Boutsidis et Gallopoulos, 2008], déjà implémentée dans le package scikit-learn.

Les composantes NMF trouvées pour le même exemple que précédemment (Fig 2.13) sont montrées en Figure 2.15 (a). On note que les composantes NMF ne sont pas similaires à des spectres XANES : même si certains ressemblent à des seuils d'absorption (composante 0 en vert), d'autres peuvent en revanche expliquer uniquement les variations des pics de pré-seuil par exemple. Leurs interprétations seront faites pour chaque groupe de spectre analysé par la NMF en les comparant avec les spectres de composés de référence.

Un intérêt majeur de cette factorisation est de pouvoir tracer l'évolution des coefficients de mélange. Dans l'exemple pris ici, la décomposition est réalisée sur l'ensemble des spectres enregistrés pendant un traitement thermique. La Figure 2.15 (b) donne l'évolution temporelle des coefficients de mélange. A partir de tels tracés, des cinétiques de réaction ou de cristallisation peuvent être extraites.

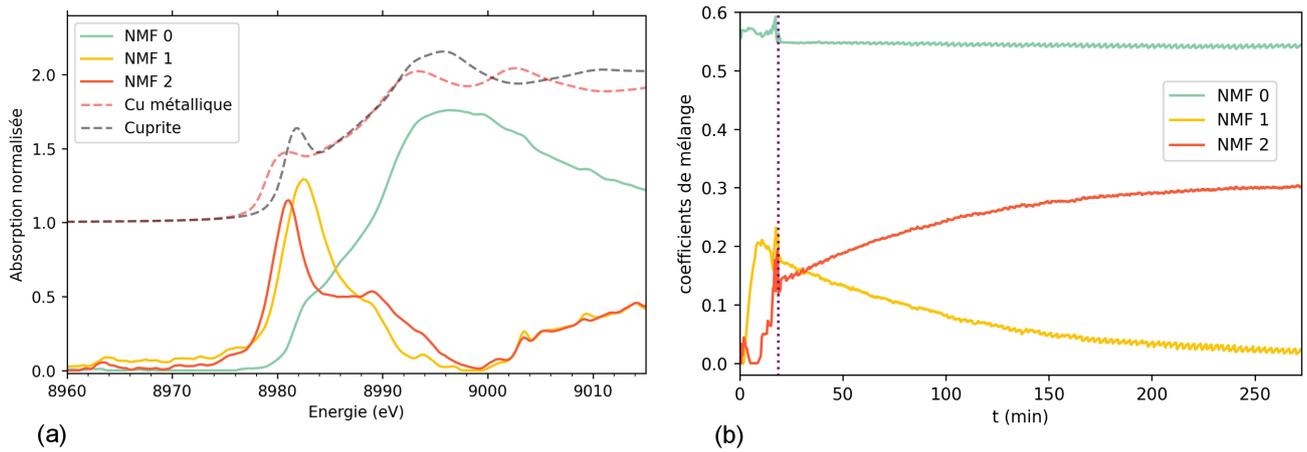


FIGURE 2.15 Factorisation NMF d'un suivi temporel XANES *in situ* lors d'un traitement thermique. (a) Composantes NMF avec une décomposition à trois composants. (b) Evolution dans le temps des coefficients de mélange des composants NMF dans l'ajustement des spectres XANES. Le trait violet (pointillés) représente un changement de température.

On vérifie sur la Figure 2.16 que les ajustements entre les spectres expérimentaux et les modèles proposés par la factorisation sont proches. C'est le cas, ce qui signifie que le nombre de composants recherchés k n'est pas trop faible. Toutes les étapes décrites précédemment (choix de k par PCA, NMF, et vérification de k) sont réalisées pour chaque nouveau groupe de spectres, c'est-à-dire pour chaque suivi XANES *in situ* pendant un traitement thermique. En effet, réaliser la décomposition sur l'ensemble des spectres, réunissant plusieurs verres et plusieurs traitements thermiques, donnait des résultats peu interprétables.

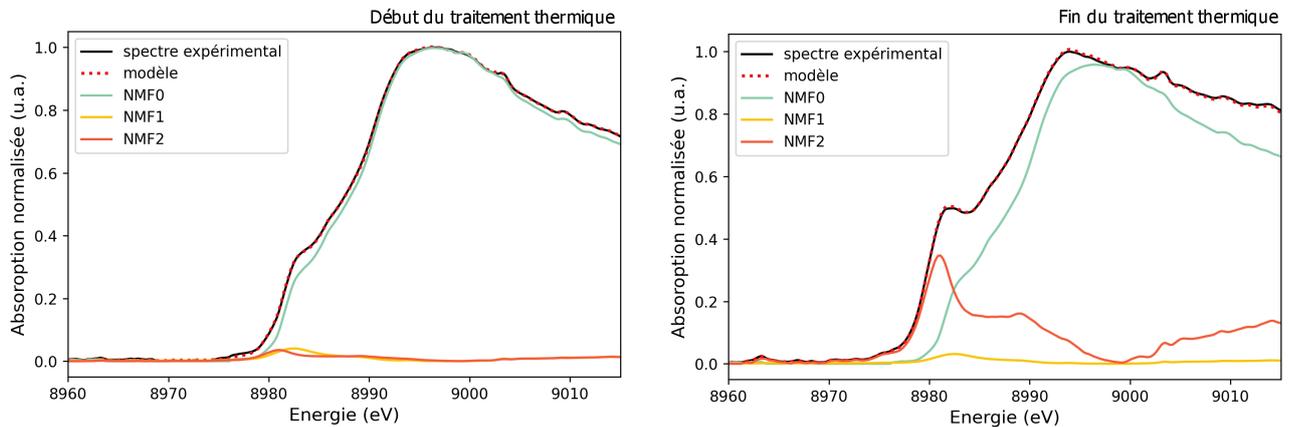


FIGURE 2.16 Ajustement de spectres expérimentaux avec le modèle $\sum_j(M_{ij} \times C_j)$ avec C_j les composants NMF et M_{ij} les coefficients de mélange. Deux exemples sont pris en début et en fin d'un traitement thermique.

2.4 Spectroscopie d'absorption optique

Les spectres d'absorption optique sont enregistrés sur un spectromètre de la marque PerkinElmer Lambda 1050, qui permet de couvrir une large gamme, de l'UV au proche infrarouge (NIR, near Infra-Red). La gamme d'énergie la plus intéressante pour nous est la gamme du visible (400 – 800 nm, ou 12500 – 25000 cm^{-1}), mais aussi celle du proche Ultra-Violet, puisque la queue de la bande UV du Cu^+ peut s'étendre dans le domaine du visible et modifier la couleur perçue par un observateur humain. Pour couvrir cette gamme, le spectromètre utilise deux lampes :

- une lampe à incandescence tungstène-halogène pour la gamme du visible-NIR (319,2 < λ < 3300 nm)
- une lampe au deutérium pour la gamme d'énergie UV (200 < λ < 319,2 nm)

et trois détecteurs, chacun sensible à des domaines d'énergie différents :

- un photomultiplicateur (250 < λ < 860,8 nm)
- une photodiode InGaAs (860,8 < λ < 2500 nm)
- un photoconducteur PbS (2500 < λ < 3100 nm).

La gamme d'énergie est balayée grâce à un monochromateur, qui fait varier la longueur d'onde du faisceau au cours de la mesure.

2.4.1 Mesures en transmission

Dans le cas où le verre est transparent, la mesure du spectre d'absorption optique est faite en transmission. Préalablement, chaque lame de verre étudié est polie sur les deux faces avec des feuilles de carbure de silicium puis des pâtes diamantées. La granulométrie la plus fine utilisée en dernier est de 1 μm . Ainsi, les lames de verres ont des faces parallèles et sans rayures, ce qui évite la déviation du faisceau lors de la mesure.

Le spectromètre fonctionne en comparant deux faisceaux : un traversant la lame de verre, et un servant de référence, parcourant un chemin identique, mais devant lequel aucune lame de verre n'a été placée. La mesure qui est faite est donc l'intensité du premier faisceau par rapport au second, pour chaque longueur d'onde. Cette grandeur, appelée Transmission $T = \frac{I}{I_0}$, est donc exprimée en %. On convertit cette grandeur en Absorbance, avec la relation 2.5 :

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.5)$$

L'absorbance est plus simple à relier à des caractéristiques physiques comme son épaisseur L ou la concentration de l'espèce absorbante C , à travers la loi de Beer-Lambert 2.6 :

$$A = \varepsilon LC \quad (2.6)$$

ε représente ici le coefficient d'absorption molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$). Il ne dépend ni de L , ni de C . En revanche, pour une même espèce absorbante, il peut varier avec l'environnement atomique de l'espèce, son état de spin ou d'oxydation.

L'absorbance sans lame de verre est également enregistrée pour corriger le spectre. Elle peut provenir des différences d'alignement des supports ou bien des différentes sensibilités des détecteurs à diverses longueurs d'ondes. Cette absorbance de référence est retranchée aux spectres optiques des verres.

2.4.2 Mesures en réflexion sur échantillon massif opaque ou irrégulier

Si le verre contient des bulles ou des phases cristallisées diffusantes (tailles de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde), il est opaque mais on peut tout de même mesurer un spectre grâce à une sphère intégratrice. De même, dans le cas de morceaux trop petits ou trop nombreux pour la préparation de lames à faces parallèles, un spectre optique peut être obtenu grâce à la sphère intégratrice.

Un morceau de verre est placé dans une sphère creuse aux parois très peu absorbantes dans toute la gamme d'énergie étudiée. Le faisceau illumine l'échantillon placé sur une plaque de Teflon. La sphère collecte l'intensité restante dans toutes les directions : le détecteur mesure donc l'absorption du faisceau par le verre.

Afin de corriger la mesure de l'absorption par les parois de la sphère, la même mesure est réalisée sans morceau de verre, avec la plaque de Teflon seule et l'absorbance ainsi mesurée est retirée au spectre optique du verre. Ces mesures en réflexions ne permettent pas de calculer les coefficients d'absorption molaire car la relation de Beer-Lambert n'est plus pertinente.

2.4.3 Mesures en réflexion sur poudre

Dans le cas où les verres ne diffusent pas la lumière mais sont très absorbants, ils apparaissent très foncés voire noirs. Les mesures en transmission sont difficiles car l'épaisseur des lames à préparer est inférieure à $300 \mu m$ pour que le spectre ne soit pas déformé par la limite de fonctionnement des détecteurs. Une alternative avantageuse est d'introduire volontairement la diffusion en utilisant l'échantillon en poudre au lieu de massif : la couleur est éclaircie et l'intensité lumineuse parvenant au détecteur est accrue.

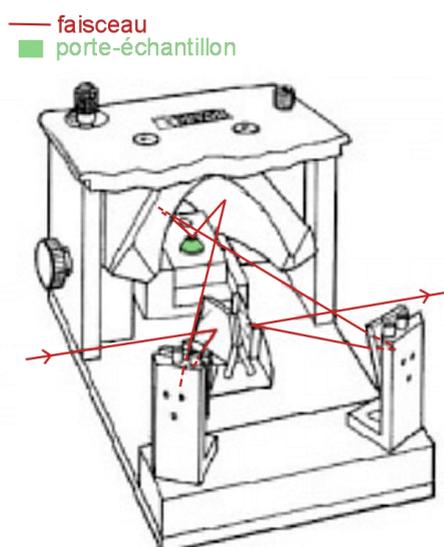


FIGURE 2.17 Schéma du kit "Praying Mantis", adapté de la fiche technique du fabricant.

Les verres très absorbants sont donc broyés finement et placés dans un porte-échantillon de 1 cm de diamètre. Un porte-échantillon identique contient de la poudre de Teflon qui sert de référence. Le faisceau réfléchi sur l'échantillon est focalisé par des miroirs courbes et mesuré par les détecteurs listés plus haut. L'ensemble du dispositif est le kit Eurolabo "Praying Mantis" (Figure 2.17). La réflectance R est le rapport entre l'intensité réfléchie sur l'échantillon et celle sur le teflon.

Si elle est calculée comme en transmission, l'absorbance donne un signal déformé : les transitions d-d simples n'ont pas la forme de gaussiennes par exemple. Pour se rapprocher du signal d'absorbance réelle, une correction doit être appliquée. Une bonne approximation pour cela est la correction de Kubelka-Munk :

$$A = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2.7)$$

Comme précédemment, ces mesures en réflexions ne permettent pas de calculer les coefficients d'absorption molaire car la relation de Beer-Lambert n'est plus pertinente.

2.4.4 Spectroscopie optique en température

Des mesures de spectroscopie à basse température (jusqu'à 110K soit -63 °C) en en chauffage jusqu'à 200 °C ont été réalisées dans le but d'identifier des transitions de transferts de charges d'intervalence. En effet, l'absorbance due à certains transferts de charge d'intervalence présente une variation caractéristique selon la température (voir partie 1.5.2). Le montage utilise une platine cryo-four Linkam déjà présentée dans la partie 2.3.3 (Figure 2.8, photo de gauche). Le contrôle de la température est réalisé avec un réservoir d'azote liquide, un réservoir d'eau à température ambiante et la résistance chauffante entourant la partie de la platine contenant l'échantillon. Ce dernier est placé sous atmosphère d'azote préalablement pour éviter la formation de glace. Les éléments du montage sont montrés dans la photo de la Figure 2.18.

La platine Linkam permet une mesure en transmission grâce à une perforation dans son porte-échantillon. Pour que le faisceau de photon puisse passer dans cette perforation en gardant une intensité qui permet la mesure, il est focalisé à l'aide d'un montage Cassegrain de type Schwarzschild [Chassé *et al.*, 2015]. Le micro-faisceau a un diamètre entre 20 et 150 μm . L'intensité transmise est collectée par un deuxième système de miroir Cassegrain pour être renvoyé vers les détecteurs du spectromètre, décrits plus haut. Le protocole détaillé est expliqué dans la thèse de Lætitia Gilles-Guéry [Gilles-Guery, 2020].



FIGURE 2.18 Photo du montage utilisé pour les mesures de spectroscopie d'absorption optique en température. Photo : Lætitia Gilles-Guéry 1-spectromètre ; 2-système de focalisation cassegrain ; 3-platine Linkam ; 4-réservoir d'azote liquide ; 5-contrôleur ; 6-réservoir d'eau ; 7-raccordement à la bouteille d'azote gazeux .

2.5 Spectroscopie RPE

La spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Électronique) permet de réaliser un dosage des ions Cu^{2+} présents dans un verre. En effet, cette technique n'est sensible qu'aux espèces paramagnétiques comme le Cu^{2+} . L'absorption (dérivée) de micro-ondes à fréquence fixée est mesurée en fonction du champ magnétique extérieur appliqué. Le spectre a alors une intensité correspondant à la quantité d'espèce paramagnétique, et une forme liée à la géométrie de leur environnement chimique. Il nous permet donc à la fois de doser le redox du cuivre et de sonder la géométrie du site des Cu^{2+} .

2.5.1 Principe de la spectroscopie RPE

Levées de dégénérescences

Placés dans un champ magnétique externe H_0 , les niveaux d'énergie d'un système de spin S non-nul subissent une levée de dégénérescence, connu comme l'effet Zeeman. Cet effet correspond à l'orientation des moments magnétiques des électrons célibataires parallèlement ou antiparallèlement au champ magnétique, créant alors plusieurs états d'énergies possibles. Un niveau d'énergie initiale E_0 se décompose en $2S+1$ niveaux, d'énergie donnée par :

$$E = E_0 + \beta g m_s H_0 \quad (2.8)$$

où β est le magnéton de Bohr (unité de moment magnétique), et g est le facteur de Landé, qui vaut 2,0023 pour un électron libre. Dans un matériau, sa valeur est modifiée par l'environnement atomique de l'espèce paramagnétique, et dépend de l'orientation des sites par rapport au champ magnétique externe H_0 . Enfin, m_s est le nombre quantique de spin, et peut prendre plusieurs valeurs selon le spin total S du système. Pour un système avec un seul électron non apparié on a $S = \frac{1}{2}$, et m_s peut prendre les valeurs $[-\frac{1}{2}; \frac{1}{2}]$. C'est le cas ici pour le Cu^{2+} (Fig. 2.19).

Transitions entre niveaux

La spectroscopie RPE mesure l'absorption d'un rayonnement micro-onde. En effet, sous l'effet d'un champ électromagnétique H_1 polarisé perpendiculairement à H_0 , des transitions entre les niveaux sont possibles (les spins se retournent). Chaque transition s'accompagne de l'absorption d'un photon dont l'énergie est donnée par la condition de résonance, donnée par $\Delta m_s = \pm 1$:

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (2.9)$$

En réalité, la fréquence micro-onde est fixée et c'est la valeur du champ magnétique externe qui varie. La probabilité de transition est notamment proportionnelle à la quantité d'électrons non appariés présents dans l'échantillon (hors phénomène de saturation).

Effet de l'environnement

Dans un matériau, l'électron non apparié subit plusieurs interactions avec son environnement. En plus de l'effet Zeeman, les structures fines et hyperfines influent sur les niveaux d'énergie. La structure fine correspond à des interactions entre électrons non appariés. Elle n'intervient donc pas dans le cas du Cu^{2+} , qui n'en a qu'un seul. L'interaction électron-noyau, qui provoque l'apparition de la structure hyperfine dans les niveaux d'énergie, provient du couplage entre le spin nucléaire I et électronique S . Les isotopes naturels du cuivre, ^{63}Cu (69,15 %) et ^{65}Cu (30,85 %) ont tous les deux un spin nucléaire de $I = \frac{3}{2}$. Ainsi, chaque niveau d'énergie se décompose en $2I + 1$ niveaux, d'énergie donnée par

$$E = E_0 + \beta g m_s H_0 + A m_I m_s \quad (2.10)$$

où A est le tenseur de couplage hyperfin, et $m_I \in [-I, +I]$. La règle de sélection des transitions permises indique $\Delta m_s = \pm 1$ et $\Delta m_I = 0$. Dans le cas du Cu^{2+} , quatre transitions sont alors autorisées, séparées entre elles par une énergie A (Fig. 2.19). Le spectre RPE représente les sommes des absorptions possibles.

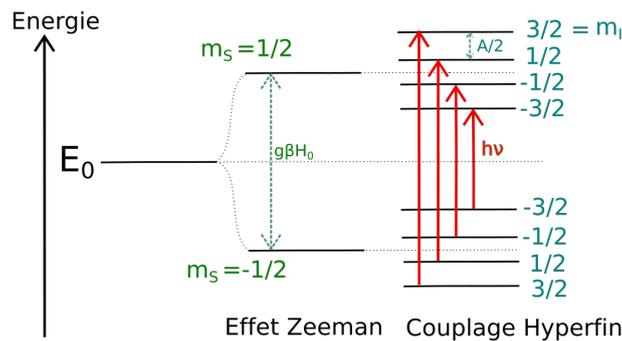


FIGURE 2.19 Schéma des niveaux d'énergie dus à l'effet Zeeman et au couplage hyperfin. Les transitions autorisées sont représentées en rouge.

A et g dépendent de l'orientation du site par rapport au champ magnétique extérieur. Ils sont donc habituellement décrits par une matrice diagonale. Les trois coefficients non nuls désignent alors les trois directions x , y et z , relatives à la direction du champ magnétique extérieur, orienté selon z . On les écrit donc :

$$g = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} A_x & 0 & 0 \\ 0 & A_y & 0 \\ 0 & 0 & A_z \end{pmatrix}$$

Dans le cas d'un verre ou d'une poudre, toutes les orientations par rapport au champ magnétique extérieur sont donc représentées, ce qui élargit les bandes et permet de voir la symétrie du site occupé par le Cu^{2+} , comme schématisé en Fig. 2.20 (le couplage hyperfin n'est pas représenté sur le schéma).

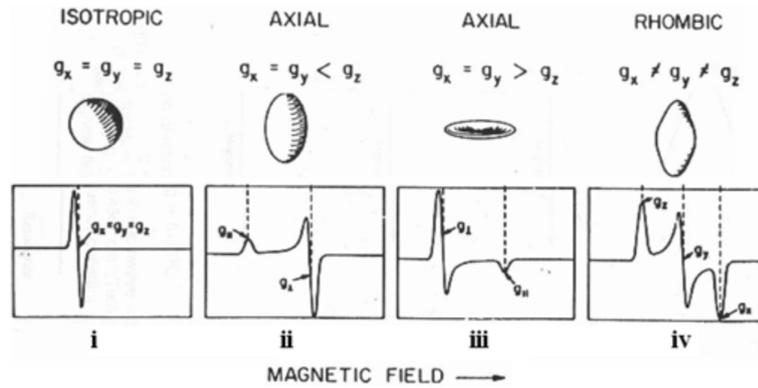


FIGURE 2.20 Allure des spectres RPE selon les symétries des sites occupés par l'espèce paramagnétique [Lakshmi *et al.*, 2012]

2.5.2 Mise en oeuvre expérimentale

Les verres sont préalablement broyés à la main dans un mortier en agate. La poudre est ensuite placée dans un tube de verre en silice très pure. Le tube ne contient donc pas de centre absorbeur, comme le Fe^{3+} par exemple.

Afin de servir comme référence pour le dosage des ions Cu^{2+} , du sulfate de cuivre est également broyé et placé dans un tel tube. Cette espèce est choisie car on sait que tous les cuivres présents sont au degré d'oxydation Cu^{2+} . Par conséquent la quantité d'espèces Cu^{2+} va dépendre de la masse introduite dans le tube RPE et l'intensité des bandes RPE sera directement liée à la quantité de Cu^{2+} . Cette référence permettra donc de normaliser les quantités de Cu^{2+} pour les échantillons dont la teneur en Cu^{2+} n'est pas connue. Par DRX on vérifie qu'il s'agit de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ pur.

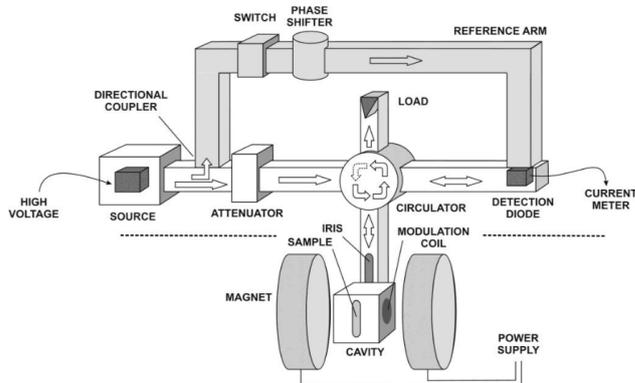


FIGURE 2.21 Schéma de fonctionnement d'un spectromètre RPE

Pour mesurer un spectre RPE, l'échantillon est placé entre deux grandes bobines créant le champ magnétique. Il est mis dans une cavité résonnante, dont la forme est choisie pour que les micro-ondes y soient piégés, formant une onde stationnaire. L'échantillon est alors situé à un maximum d'intensité du champ magnétique oscillant. Le chemin des micro-ondes est maîtrisé grâce à des guides d'ondes. L'intensité encore présente en sortie est mesurée.

L'intensité du champ magnétique est modulée autour de chaque valeur à mesurer, c'est à dire que son intensité oscille (Fig. 2.22). Cela permet une mesure plus précise de l'absorption dérivée. L'amplitude de modulation doit être choisie suffisamment petite pour ne pas déformer le signal. D'autres paramètres à choisir précautionneusement sont : l'intensité des micro-ondes (il faut éviter la saturation liée à l'occupation totale des niveaux $S = 1/2$), le temps de conversion (temps d'acquisition de chaque point, permet d'améliorer le rapport signal/bruit), et enfin la constante de temps (utilisé pour réduire le bruit, en ralentissant la réponse du spectromètre : une petite valeur par rapport au temps de conversion ne déforme pas le signal).

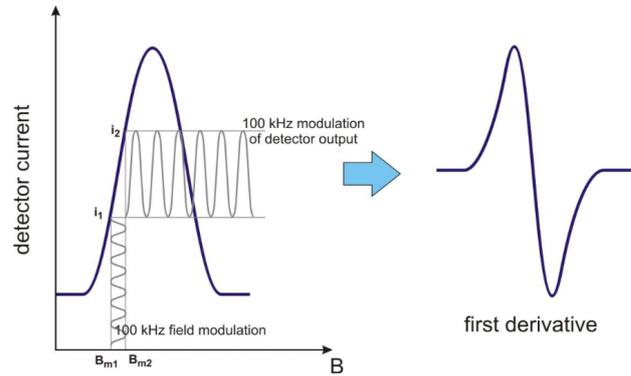


FIGURE 2.22 Modulation d'amplitude du champ magnétique permettant la mesure du spectre d'absorption dérivé.

Les paramètres utilisés ici pour les mesures RPE sont :

Puissance micro-ondes	Amplitude de modulation	Fréquence des micro-ondes	Constante de temps	Temps de conversion
1 <i>mW</i>	3 <i>mT</i>	9,86 <i>GHz</i>	327 <i>ms</i>	146 <i>ms</i>

TABLEAU 2.3 Paramètres utilisés pour les mesures RPE.

2.5.3 Exploitations de la RPE pour le dosage des ions Cu^{2+}

Sur les spectres RPE, la grandeur mesurée est la dérivée de l'absorbance. La quantification de la concentration d'absorbeur Cu^{2+} nécessite une double intégration du signal. Pour cela, le signal est intégré de 2000 à 4000G, après soustraction manuelle d'une ligne de base en dehors du signal d'intérêt. La position du signal RPE est définie comme le champ magnétique où le signal non intégré s'annule au changement de signe du signal. La double intégrale du signal dépend également de différents facteurs tels que la masse d'échantillon. Ainsi, afin de quantifier la concentration de Cu^{2+} par comparaison à un standard, on normalise cette double intégrale de la façon suivante :

$$I_{normalise} = \frac{I_{mesure}}{m \cdot G \cdot f \cdot AM \cdot g} \quad (2.11)$$

où m est la masse introduite dans le tube, G est le gain du détecteur, f le facteur de cavité, AM l'amplitude de modulation et g le facteur de Landé de la résonance [Aasa et Vanngard, 1975; Eaton *et al.*, 2010].

Le facteur de cavité f est un paramètre qui dépend de la hauteur de l'échantillon dans le tube RPE et de la cavité RPE utilisée. C'est l'inhomogénéité du champ magnétique au sein de la cavité qui rend ce facteur nécessaire. En effet, le champ étant plus intense au centre que sur les bords de la cavité, la répartition de l'échantillon dans celle-ci fait varier l'intensité du signal : les parties de l'échantillon proche du centre créent un signal plus important que celles qui se trouvent sur le bord. Pour corriger ce facteur géométrique, on utilise les valeurs calibrées précédemment pour cette cavité RPE et reportées dans le Tableau 2.4. Comme tous les spectres RPE ont été enregistrés à la même puissance (1mW), il n'est pas nécessaire de normaliser l'intégrale par la puissance.

Hauteur de l'échantillon (mm)	Facteur de cavité f
9	1,3587
10	1,3109
11	1,2607
12	1,2073
13	1,1497
14	1,0865

TABLEAU 2.4 Facteur de cavité pour des hauteurs d'échantillon usuels, calibrés pour la cavité RPE utilisée

Le signal enregistré pour $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ est traité de la même façon. Pour ce minéral on connaît la concentration en Cu^{2+} puisque tous les cuivres sont au même état d'oxydation (II). On obtient donc la concentration massique de Cu^{2+} dans chaque échantillon :

$$C(\text{Cu}^{2+})_{\text{échantillon}} = C(\text{Cu}^{2+})_{\text{sulfate}} \frac{I_{\text{normalise}}(\text{échantillon})}{I_{\text{normalise}}(\text{sulfate})} \quad (2.12)$$

Enfin, on compare cette mesure à la concentration massique de cuivre, mesurée par EPMA, pour en déduire un rapport redox $\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}_{\text{tot}}}$.

L'incertitude dans la mesure de ce rapport redox provient principalement de la mesure RPE. En effet, on évalue à 15% l'incertitude relative sur cette quantification RPE. Cette valeur d'incertitude prend en compte la variabilité pour un même échantillon de la mesure de la double intégrale en répétant la mesure (5%), mais aussi l'incertitude sur la masse (2%), la tabulation de f et la mesure de la hauteur de l'échantillon (2%). Les autres sources d'incertitude sont plus petites et sont donc négligées.

2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDX)

2.6.1 Images MEB

La limite de résolution d'un microscope optique est autour de $0.2\ \mu\text{m}$, car elle est limitée par la diffraction, donc dépend de la longueur d'onde de la lumière visible. Cependant les objets à observer dans le cas de la formation de cristaux colorants dans les verres, et notamment les nano-particules de cuivre, peuvent être bien plus petits que cette limite de résolution. Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) permet d'observer ces objets car la longueur d'onde associée aux électrons est beaucoup plus petite que pour la lumière visible, et permet une résolution pouvant aller jusqu'à quelques nm. Le faisceau d'électron est focalisé sur la surface de l'échantillon et l'image est obtenue par balayage point par point.

Les électrons interagissent avec le matériau : une partie d'entre eux est diffusée, une autre partie sert à arracher des électrons provenant de l'échantillon, qui sont appelés électrons secondaires. La détection des électrons rétrodiffusés (diffusés suffisamment pour ressortir du côté où ils sont entrés) est appelés AsB (Angle selective Backscattered) et permet d'augmenter le contraste entre les phases contenant des atomes plus ou moins lourds. En effet, un atome qui a un grand numéro atomique Z diffuse d'avantage. La détection des électrons secondaires (SE2) permet une résolution légèrement meilleure car la zone d'interactions d'où ils sont émis est plus petite.

Les images ont été réalisées grâce à un faisceau produit par un pistolet électronique à effet de champ Zeiss Ultra 55 et une tension d'accélération de 15 kV. Le mode de détection préféré est le mode AsB car le contraste entre les phases est plus important, cependant quelques images ont été prises avec la détection SE2, mais apportent heureusement les mêmes informations. Pour éviter les effets de charge, un dépôt de carbone est réalisé à la surface des échantillons. Ceux-ci sont polis avec une granulométrie de $1\ \mu\text{m}$ pour le MEB.

2.6.2 Analyses EDX

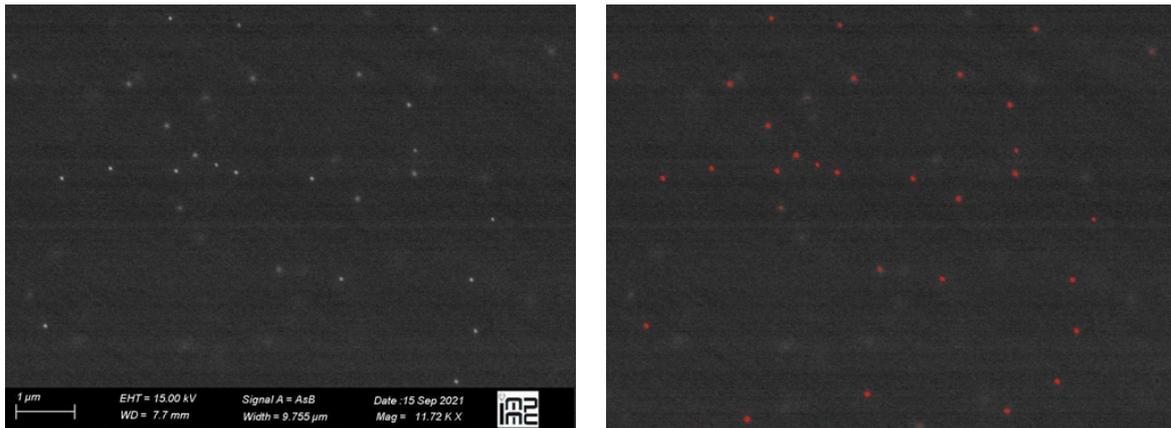
La spectrométrie de fluorescence X EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) du matériau pendant le balayage du faisceau d'électron permet d'obtenir des informations sur les éléments présents à l'endroit du faisceau. Ainsi, on réalise des analyses moyennes de zones de l'échantillon prédéterminées, ou bien une cartographie des éléments présents sur toute une zone.

La fluorescence de rayons-X est obtenue grâce à la désexcitation des électrons vers les niveaux de cœur des atomes après qu'un électron de ces niveaux ait été arraché par le faisceau incident. Les raies d'émission sont spécifiques à chaque élément. Les rayons-X sont détectés par un système Bruker QUANTAX équipé d'un spectromètre XFlash 4010. Une calibration en énergie est faite à l'aide de la raie K_{α} du cuivre avec un échantillon de cuivre métallique de référence. La quantification est réalisée à partir de bibliothèques de standards.

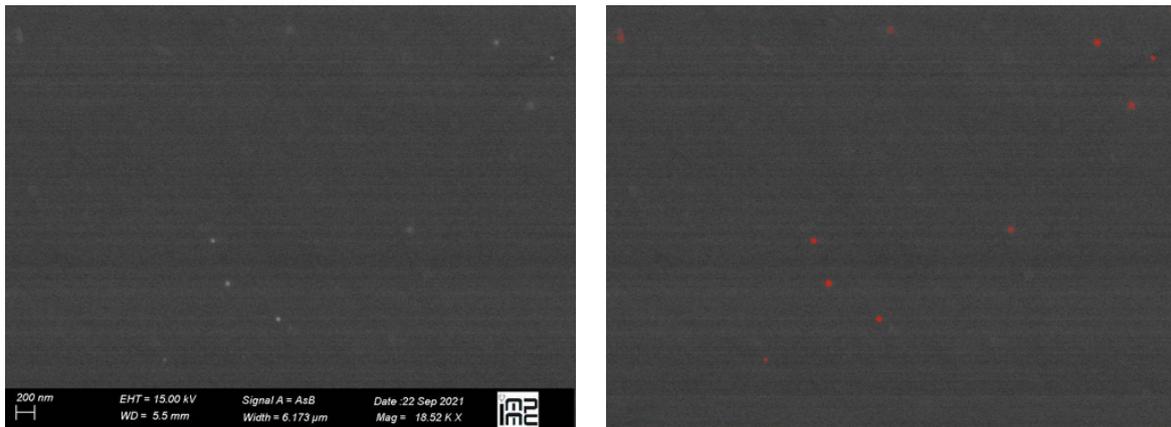
2.6.3 Traitement des images MEB pour mesurer et compter les cristaux

L'imagerie MEB permet d'évaluer le nombre et la taille des cristaux de cuivre formés dans un verre. Les tailles et l'espacement des particules observées peuvent être très variables, il est donc nécessaire d'adapter le grossissement aux particules observées. Le grossissement est donc adapté mais reste entre $\times 1\,900$ et $\times 18\,700$. Pour chaque échantillon, entre 3 et 6 images sont enregistrées, en se déplaçant sur l'échantillon. Les zones sont choisies au hasard afin de ne pas choisir celles présentant le plus de particules. Au total sur chaque échantillon, au moins $140\ \mu\text{m}^2$ sont imagés.

Les images sont ensuite exploitées avec le logiciel ImageJ et à l'aide d'une macro. Chaque image est binarisée pour séparer le fond des zones les plus claires (les cristaux de cuivre), à l'aide d'un seuil dans les niveaux de gris. Ce seuillage n'a pas pu être gardé à une valeur fixe puisque cela donnait de mauvais résultats. A la place, un réglage manuel du seuil a dû être réalisé à chaque fois, en gardant les mêmes critères : le seuil gardait le maximum de ces particules sans insérer de "fausses" particules liées au bruit de l'image. Avec ce critère, les particules très floues ne sont pas comptées. Des exemples de résultats de ce seuillage sont présentées dans la Figure 2.23.



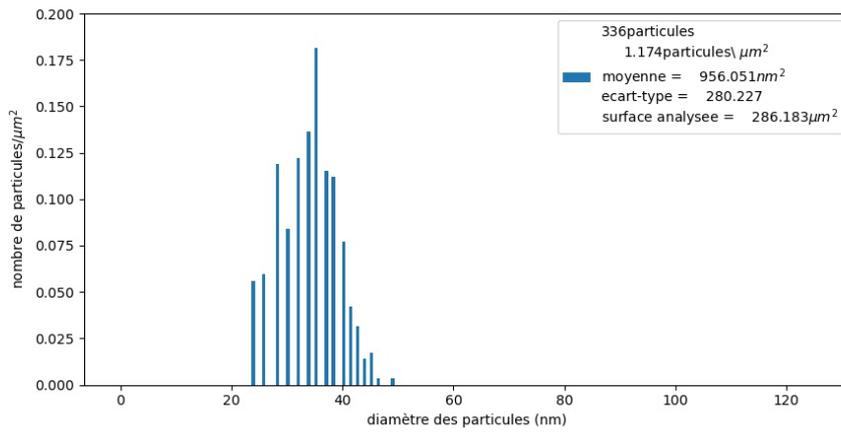
(a) Striking 15h à 680 °C sans et avec les particules repérées en rouge.



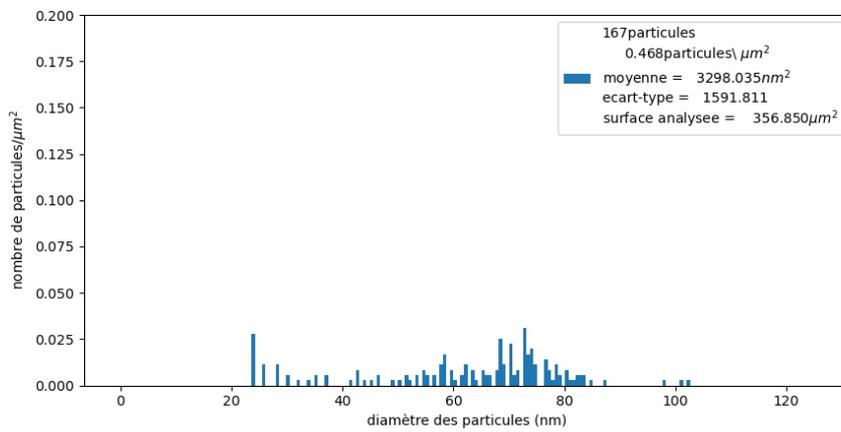
(b) Striking 24h à 616 °C sans et avec les particules repérées en rouge.

FIGURE 2.23 Exemples de résultats du repérage des particules par seuillage sur imageJ

Le caractère manuel augmente la variabilité des résultats, mais ici un seuil automatique introduisait de grosses erreurs. A partir des images seuillées, on extrait la liste des pixels noirs contigus (un îlot) et le nombre de pixel dans chaque îlot (outil "Analyze particles"). Les îlots de 4px ou moins sont éliminés car ils correspondent à du bruit. Les listes de particules des différentes images enregistrées sur le même échantillon sont rassemblées. On appelle densité surfacique le nombre de particules détectées par unité de surface. En considérant que les cristaux de cuivre sont des disques sur les images MEB, les moyennes et écart-types des diamètres, et la densité surfacique de particules sont calculées. Les histogrammes des diamètres de particules sont également tracés, afin de vérifier la cohérence de ces grandeurs moyennes avec la répartition des tailles. Les tailles moyennes ne sont mesurées que si la densité surfacique de particules dépasse $0.01 \text{ particules} \cdot \mu\text{m}^{-2}$.



(a) Histogramme des diamètres des cristaux pour un striking de 8h à 680 °C.



(b) Histogramme des diamètres des cristaux pour un striking de 15h à 680 °C.

FIGURE 2.24 Exemples d'histogrammes de diamètres de particules obtenus par le seillage de niveaux de gris.

2.7 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet une résolution spatiale permettant de voir des particules plus petites que celles visibles au MEB, pouvant aller jusqu'à l'ordre du nm. Quelques images réalisées avec la microscopie MET sont présentées dans ce manuscrit. Certaines ont permis de vérifier que les cristaux visibles au MEB ne cachaient pas des cristaux plus petits, visibles uniquement un MET.

Pour les échantillons unis, les préparations pour le MET sont des poudres très fines déposées à partir d'une suspension dans l'éthanol sur des grilles de cuivre (300 lignes/pouce) couvertes d'une membrane de carbone. Pour l'étude d'inhomogénéité de couleur, des lames fines ont été préparées au FIB (Focused Ion Beam) sur un appareil FIB ZEISS Neon 40EsB. Les électrons sont produits dans le MET avec canon à émission de champs Schottky JEOL 2100 F et accélérés avec une tension de 200kV. Les images TEM sont enregistrées à l'aide d'une caméra CCD UltraScan 4000 Gatan. Des digrammes de diffraction SAED (Selected Angle Electron Diffraction) sont enregistrés pour identifier les phases cristallines de particules isolées.

Lorsque le contraste n'était pas suffisant, les réglages sont modifiés pour passer en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscope), où le faisceau est focalisé et balaie l'échantillon. L'acquisition est alors faite en mode STEM HAADF (High-Angle Annular Dark Field), qui grâce à la sélection des angles des électrons transmis, permet d'améliorer le contraste de densité (appelé souvent contraste de Z).

PARTIE A

LE CUIVRE DANS LES VERRES BLEUS ET VERTS

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au rôle du cuivre présent sous forme ionique dans les verres (Cu^{2+} et Cu^+). L'équilibre redox du cuivre peut en effet être influencé par d'autres éléments ajoutés au verre. Notre attention se portera en particulier sur les interactions entre cuivre et étain et entre cuivre et plomb, éléments fréquemment présents dans les compositions utilisées pour la production de rouge au cuivre. Le rôle de la concentration totale de cuivre sur son propre redox est également évalué. Pour cela, l'état d'oxydation du cuivre est étudié avec les spectroscopies RPE et XANES. L'impact de ces interactions sur la coloration est également évaluée avec la spectroscopie d'absorption optique.

Chapitre 3

Rôle de la composition sur la coloration par Cu^{2+}

3.1 Introduction

Le redox du cuivre peut être modifié au sein du verre par l'ajout d'autres éléments. Dans ce chapitre, l'attention est portée sur les interactions entre le cuivre et l'étain, ainsi que le cuivre et le plomb, qui sont des éléments fréquemment rencontrés dans les verres et glaçures rouges ou orange au cuivre. On regarde également comment la concentration du cuivre lui-même peut modifier son équilibre redox et la coloration apportée au verre.

L'étain est inclus dans quasiment toutes les recettes de glaçures rouges au cuivre et dans la plupart des voies de synthèse pour les verres rouges transparents colorés par des nanoparticules de cuivre métallique. Il est considéré le plus souvent comme un agent de réduction. Il est cependant souvent utilisé de manière conjointe avec une autre source de réduction : Sb, Fe, molécules organiques, atmosphère réductrice.

D'autre part le plomb, ainsi que de fortes concentrations en cuivre, sont caractéristiques des verres archéologiques et se retrouvent dans les reproductions de verres colorés par des cristaux de cuprite [Ahmed et Ashour, 1977, 1980; Cable et Smedley, 1987; Freestone, 1987]. Une des hypothèses sur le rôle du plomb concerne son interaction redox avec le cuivre.

Peu d'hypothèses sont formulées qui expliquent le rôle des fortes concentrations en cuivre sur la cristallisation de la cuprite : les quelques auteurs qui en parlent [Ahmed et Ashour, 1977; Brun *et al.*, 1991] considèrent que ces concentrations permettent simplement de dépasser le seuil de solubilité des ions Cu^+ . On veut cependant également évaluer l'effet de la concentration en cuivre sur le redox de ce dernier.

Dans ce chapitre nous étudierons des séries de verres où varient de manière maîtrisée les proportions de ces éléments d'intérêt. Cela permet d'évaluer l'impact de la concentration des éléments Sn, Pb et Cu sur les interactions d'oxydo-réduction ayant lieu avec le cuivre, pour des fusions sous air, et sans additif supplémentaire.

3.2 Description des échantillons

Le choix des compositions de base a été fait de façon à s'apparenter aux des verres réellement utilisés dans les recettes dans lequel l'élément étudié (Sn, Pb ou Cu) semble jouer un rôle. Ainsi, les séries de verres étudiées ici sont nommées :

- La série BX9 Cu-Sn, où la proportion de cuivre (0,25 - 1 mol%) et d'étain (0 - 1 mol%) varient. Elle se rapproche du BX9, une fritte de verre borosilicaté riche en zinc utilisé à Sèvres pour produire les glaçures rouges au cuivre. Ces verres sont préparés avec une fusion de 2h à 1300°C, suivi d'une trempe. Les compositions sont décrites dans le tableau 3.1. La notation %CuO-%SnO sera utilisée dans la suite pour cette série. Par exemple, 0.25-0.5 désigne la composition à 0.25 mol% CuO et 0.5 mol%SnO. Pour les compositions où la concentration d'étain excède celle du cuivre, des zones de couleurs légèrement différentes sont observées : elles forment des zones de quelques centimètre très légèrement bleutées et d'autres complètement décolorées dans le creuset. Les limites entre ces zones ne sont pas nettes. Pour évaluer si elles proviennent d'hétérogénéités de composition, ou bien si c'est l'oxydation du cuivre qui varie, des morceaux des deux couleurs sont étudiés. Le BX9 de Sèvres est quant à lui préparé avec une fusion de 2h à 1280 °C, qui est la température à laquelle il est utilisé à la manufacture de Sèvres.

La composition nominale du BX9 de Sèvres a été calculée à partir de la recette que la manufacture nous a communiquée et de leurs analyses chimiques de leurs matières premières. L'analyse EPMA (Tableau 3.1) révèle une très grande proportion de ZnO par rapport à cette composition nominale, ce qui est sans doute attribuable à la variation de composition des matières premières utilisées à Sèvres, ou à une contamination.

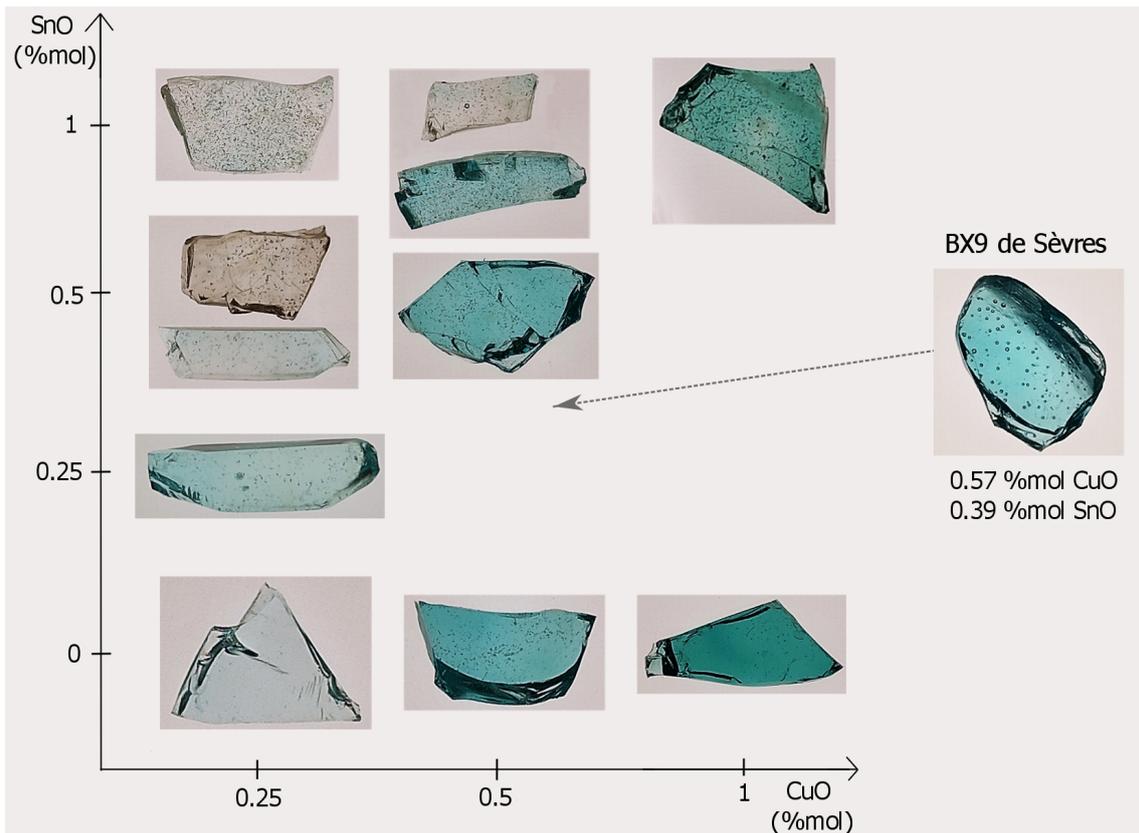


FIGURE 3.1 Photos des verres de la série BX9 Cu-Sn. Les photos des verres 0.25-0.5 et 0.5-1 présentent les inhomogénéités des colorations qui sont advenues dans la même composition et pour la même fusion. La composition 0.25-1 présente la même inhomogénéité mais la taille du morceau décoloré récupéré ne permet pas une bonne photo.

- La série $\text{SiAl}_x\text{-CuO}$ où la proportion de cuivre seule varie (x entre 0,5-6 mol%). Elle se rapproche des CCPN 16 et 17 de la palette bleue/verte des glaçures utilisés à la manufacture de Sèvres. Ces verres alumino-silicates calciques ont des variations de teinte selon la proportion de cuivre, ce qui est étudié grâce à cette série. Par exemple, les CCPN 16 et 17, qui ne diffèrent que par leur teneur en cuivre, produisent une couleur "vert foncé" et "vert d'eau" respectivement (voir Figure 3.2). Les verres modèles sont préparés avec une fusion à 1380°C , suivie d'une trempe. Le temps de fusion est de 4h afin d'éliminer des bulles, qui restent quand même en partie dans les échantillons les moins concentrés en cuivre. Leur compositions sont décrites dans le tableau 3.2. La température de fusion pour les CCPN 16 et 17 est en revanche gardée à 1280°C , pendant 2h, pour se rapprocher de son utilisation à la manufacture. Leur composition est décrite dans le Tableau 3.3.

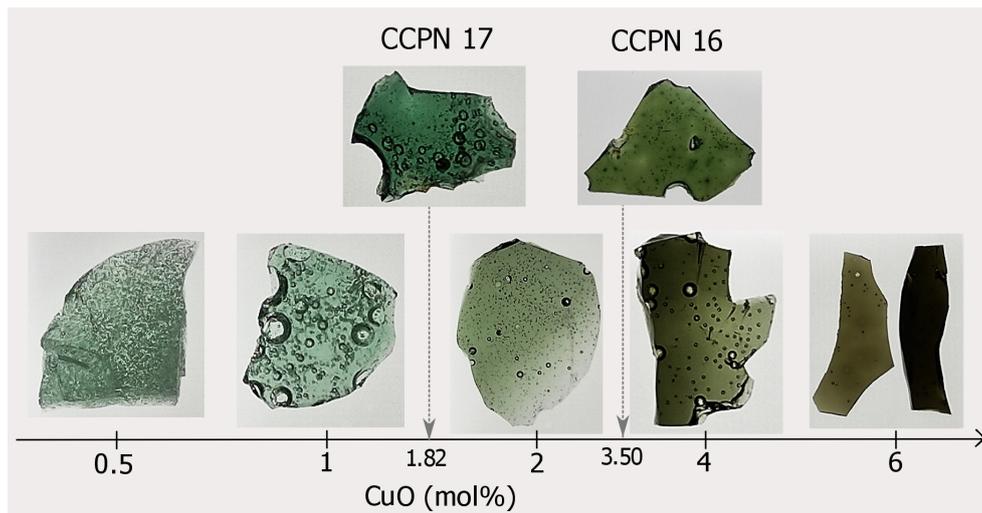


FIGURE 3.2 Photos des verres de la série SiAl-xCuO et des compositions semblables CCPN 16 et 17 utilisées à la Manufacture de Sèvres. La dernière photo montre le verre le plus concentré avec deux épaisseurs (330 μm et 1mm), on voit ainsi la teinte et la transparence réduite du verre très concentré en cuivre.

- La série Pb-Cu, où la proportion de plomb (0-10 mol%) et de cuivre (1-15 mol%) varient. Cette série est inspirée des verres opaques romains utilisés comme tesselles de mosaïque, et en particulier les compositions contenant du plomb en proportion significative. Ainsi, la composition de base de la série est la moyenne des compositions de cinq tesselles orange de la villa romaine de Noheda, analysées par LA-ICP-MS par Nadine Schibille à l'IRAMAT (Orléans) [Schibille *et al.*, 2020]. Cette composition moyenne est : 54.9 mol% SiO₂, 11.1 mol% Na₂O, 9.9 mol% CaO, 7.3 mol% PbO, 7.5 mol% CuO. Pour faire varier les proportions de cuivre et de plomb, les rapports $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{CaO}}$ et $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}}$ sont gardés constants : $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{CaO}} = 1.2$ et $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}} = 2.5$ (d'après les moyennes issues des analyses LA-ICP-MS $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{CaO}} = 1.13 \pm 0.14$ et $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}} = 2.62 \pm 0.18$). Le diagramme ternaire en Figure 3.3 permet de visualiser les rapports gardés constants. Les compositions sont décrites dans le Tableau 3.4, et les teintes des verres broyés sont montrées en Figure 3.4. Les fusions de 2h à 1000°C ont été réalisées dans un four électrique ventilé de la manufacture de Sèvres, en raison de la possible volatilisation de plomb. Le cuivre est ajouté sous forme CuO et le plomb provient de la fritte au plomb nommée 1DA à la manufacture de Sèvres (75 poids% PbO, 25 poids% SiO₂). La notation %Cu-%Pb est utilisée pour cette série. Par exemple, la composition 15-10 désignera celle avec 15 mol% CuO et 10 mol% PbO.

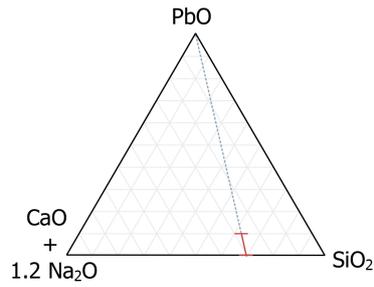
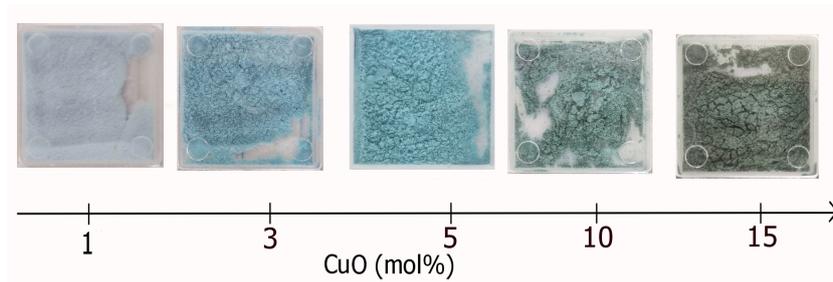
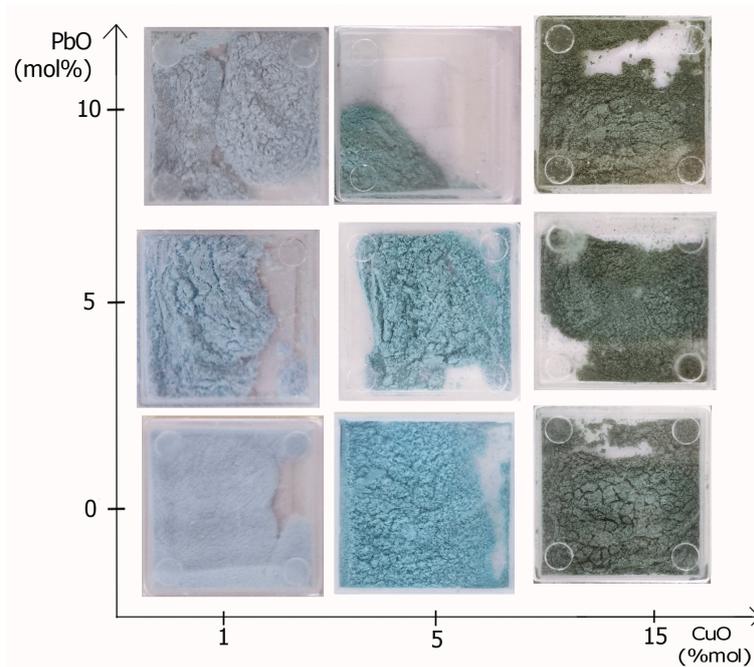


FIGURE 3.3 Diagramme ternaire montrant sur quel segment se situent les compositions sans cuivre de la série Pb-Cu (trait rouge avec empâtements). Le cuivre est ajouté à ces compositions de base.



(a) Compositions sans plomb, avec 1 à 15 mol% CuO.



(b) Compositions avec PbO et CuO variables.

FIGURE 3.4 Photos des verres réduits en poudre de la série Pb-Cu. Les verres massifs riches en cuivre sont trop absorbants et apparaissent noirs.

	Na2O	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	FeO	CuO	ZnO	SnO	BaO	PbO	B2O3
BX9 Sèvres												
nominal	9,17	2,98	69,12	0,62	0,53	0,03	0,86	3,76	0,44	3,61	0	8,82
mesuré	8,8(1)	3,64(7)	66,9(4)	0,43(2)	1,04(2)	0,041(4)	0,57(1)	12,92(6)	0,39(2)	traces	0,01(1)	5,2(3)
0.25-0												
nominal	9,04	5,73	62,25	0	0,92	0	0,25	16,26	0	0	0	5,55
mesuré	10,9(2)	6,34(9)	63,2(1)	0,02(1)	1,04(3)	0,031(3)	0,35(3)	15,19(8)	traces	traces	traces	3(3)
0.5-0												
nominal	9,01	5,72	62,09	0	0,92	0	0,50	16,22	0	0	0	5,54
mesuré	10,6(1)	6,2(1)	64,5(5)	0,02(1)	0,98(3)	0,031(3)	0,59(6)	14,9(2)	traces	traces	traces	2,26(1)
1-0												
nominal	8,97	5,69	61,78	0	0,91	0	1,00	16,14	0	0	0	5,51
mesuré	10,6(1)	6,1(1)	64,2(3)	0,02(1)	0,97(4)	0,031(4)	1,32(7)	15,14(8)	traces	traces	traces	1,653(5)
0.25-0.25												
nominal	9,01	5,72	62,09	0	0,92	0	0,25	16,22	0,25	0	0	5,54
mesuré	10,6(2)	5,96(9)	63,7(1)	0,03(1)	0,96(2)	0,03(2)	0,31(4)	14,94(7)	0,28(1)	traces	traces	3,16(1)
0.25-0.5												
nominal	8,99	5,71	61,93	0	0,92	0	0,25	16,18	0,50	0	0	5,52
mesuré (bleu)	10,4(2)	5,9(1)	63,9(3)	0,024(9)	0,96(5)	0,031(4)	0,27(4)	15(1)	0,52(2)	traces	traces	2,96(1)
mesuré (décoloré)	10,6(1)	5,9(1)	64(2)	0,021(9)	0,95(3)	0,026(7)	0,27(3)	14,9(2)	0,5(2)	traces	traces	2,917(8)
0.25-1												
nominal	8,95	5,68	61,62	0	0,91	0	0,25	16,10	1,00	0	0	5,49
mesuré (bleu)	10,3(2)	5,93(10)	63,7(3)	0,013(7)	0,95(3)	0,029(3)	0,31(3)	14,8(1)	1,001(9)	traces	0,006(7)	2,94(1)
mesuré (décoloré)	10,5(2)	5,95(6)	63,3(2)	0,03(1)	0,96(4)	0,038(5)	0,33(4)	14,8(1)	1,04(3)	traces	traces	3,03(9)
0.5-0.5												
nominal	8,97	5,69	61,78	0	0,91	0	0,50	16,14	0,50	0	0	5,51
mesuré	10,4(1)	5,99(6)	64(2)	0,01(1)	0,96(3)	0,028(4)	0,63(6)	14,84(6)	0,54(2)	traces	traces	2,541(4)
0.5-1												
nominal	8,92	5,66	61,47	0	0,91	0	0,50	16,06	1,00	0	0	5,48
mesuré (bleu)	10,5(2)	6(1)	63,3(1)	0,02(1)	0,96(2)	0,03(4)	0,61(3)	14,73(6)	1,01(8)	traces	traces	2,925(9)
mesuré (décoloré)	10,6(1)	5,88(8)	63,2(2)	0,02(1)	0,95(3)	0,03(5)	0,54(2)	14,7(1)	1,02(1)	traces	traces	3,047(8)
1-1												
nominal	8,88	5,63	61,15	0	0,91	0	1,00	15,98	1,00	0	0	5,45
mesuré	10,7(1)	5,89(8)	63,1(1)	0,012(8)	0,94(3)	0,033(3)	1,33(4)	14,44(6)	1,01(2)	traces	traces	2,565(5)

TABLEAU 3.1 Compositions (mol %) nominales et mesurées par EPMA de la série de verres BX9 Cu-Sn, avec des proportions de cuivre et d'étain variables. Les incertitudes portant sur le dernier chiffre sont écrites entre parenthèses. Elles sont évaluées à partir des déviations standard.

	Na₂O	Al₂O₃	SiO₂	K₂O	CaO	FeO	CuO
0.5 CuO							
nominal	2,55	14,67	68,23	4,07	9,98	0	0,50
mesuré	2,61(8)	14,8(1)	68(2)	3,97(9)	10(1)	0,04(3)	0,49(3)
1 CuO							
nominal	2,53	14,59	67,89	4,05	9,93	0	1,00
mesuré	2,6(1)	14,8(1)	67,7(2)	3,96(6)	10,1(1)	0,041(3)	0,77(5)
2 CuO							
nominal	2,51	14,44	67,21	4,01	9,83	0	2,00
mesuré	2,6(7)	14,7(2)	66,7(4)	3,91(10)	9,8(2)	0,036(4)	2,31(9)
4 CuO							
nominal	2,46	14,15	65,83	3,93	9,63	0	4,00
mesuré	2,54(9)	14,6(1)	65,8(4)	3,79(9)	9,66(8)	0,036(3)	3,6(5)
6 CuO							
nominal	2,41	13,85	64,46	3,85	9,43	0	6,00
mesuré	2,54(7)	14,2(2)	64,2(6)	3,71(9)	9,3(9)	0,04(6)	6(1)

TABLEAU 3.2 Compositions (mol %) nominales et mesurées par EPMA des verres de la série d'alumino-silicates calciques avec une proportion variable de cuivre SiAl-xCuO .

	Na₂O	Al₂O₃	SiO₂	K₂O	CaO	FeO	CuO	MgO	TiO₂	BaO
CCPN 16										
Nominal	2,68	10,53	71,51	2,33	9,28	0,07	3,54	0,04	0,03	0
Mesuré	2,64(9)	9,35(5)	71,8(3)	2,77(3)	9,6(1)	0,109(3)	3,50(7)	0,084(6)	0,0014(8)	0,019(2)
CCPN 17										
Nominal	2,65	9,98	72,04	2,34	11,09	0,07	1,78	0,04	0,03	0
Mesuré	2,6(1)	9,1(3)	72(1)	2,72(8)	11,3(7)	0,097(9)	1,82(7)	0,082(9)	0,0017(9)	0,015(3)

TABLEAU 3.3 Compositions (mol %) nominales et mesurées par EPMA des verres alumino-silicates calciques CCPN 16 et CCPN 17 utilisés à la manufacture de Sèvres. Pb, Zn et Sn, non présents dans la compositions nominale, sont également analysés et sont sous la limite de détections (traces).

		SiO₂	Na₂O	CaO	CuO	PbO
1-0	nominal	70,71	15,43	12,86	1	0
	mesuré	71,2(7)	15,5(3)	12,3(5)	1,0(2)	traces
1-5	nominal	67,14	14,65	12,21	1	5
	mesuré	67,9(9)	13,8(3)	12,1(4)	1,1(2)	5,1(3)
1-10	nominal	63,57	13,87	11,56	1	10
	mesuré	63,8(6)	13,2(6)	11,5(13)	1,1(1)	10,4(6)
3-0	nominal	69,28	15,11	12,59	3	0
	mesuré	69,9(8)	14,6(3)	12,5(4)	3,0(2)	traces
3-5	nominal	65,7	14,33	11,95	3	5
	mesuré	66,4(9)	13,8(3)	11,4(4)	3,2(3)	5,2(3)
3-10	nominal	62,14	13,56	11,29	3	10
	mesuré	62,7(9)	13,1(3)	10,6(4)	3,1(3)	10,6(4)
5-0	nominal	67,85	14,8	12,34	5	0
	mesuré	68,4(8)	14,4(3)	12,1(4)	5,2(3)	traces
5-5	nominal	64,28	14,03	11,69	5	5
	mesuré	65,2(6)	13,5(3)	11,1(5)	5,1(2)	5,1(3)
5-10	nominal	60,7	13,24	11,043	5	10
	mesuré	61,1(10)	12,7(3)	10,8(5)	5,2(3)	10,3(5)
10-0	nominal	64,29	14,03	11,69	10	0
	mesuré	64,7(7)	13,7(3)	11,4(4)	10,2(3)	traces
10-5	nominal	60,71	13,25	11,04	10	5
	mesuré	61,1(10)	12,9(3)	10,6(4)	10,3(5)	5,2(3)
10-10	nominal	57,14	12,47	10,39	10	10
	mesuré	57,5(9)	11,9(3)	10(4)	10,3(5)	10,3(4)
15-0	nominal	60,71	13,25	11,04	15	0
	mesuré	60(8)	13,2(4)	10,9(3)	15,9(5)	traces
15-5	nominal	57,14	12,47	10,38	15	5
	mesuré	57,1(9)	11,9(4)	10,2(3)	15,6(6)	5,2(3)
15-10	nominal	53,57	11,69	9,7	15	10
	mesuré	53,9(8)	11,2(3)	9,4(5)	15,2(5)	10,3(5)

TABLEAU 3.4 Compositions (mol %) nominales et mesurées des verres de la série Pb-Cu avec une proportion variable de cuivre et de plomb.

Rôle de Cu et Pb sur la température de transition vitreuse

Les températures de transition vitreuse T_g ont été mesurées selon la méthode décrite dans la partie 2.2.1, pour les verres contenant plus de 1 mol% de cuivre ou de plomb. En dessous de 1 mol% de métaux ajouté, comme c'est le cas pour la série BX9 Cu-Sn, on ne s'attend pas à avoir de modification significative de cette propriété. En revanche dès quelques mol%, la structure du matériau peut-être modifiée, avec certains éléments qui permettent une polymérisation du réseau (d'avantage de liaisons covalentes, on parle de "formateur de réseau"), et certains qui provoquent une dépolymérisation (d'avantage de liaisons ioniques, on parle de "modificateurs de réseau"). Les valeurs sont reportées dans les Tableaux 3.5 et 3.6, et tracées dans la Figure 3.5.

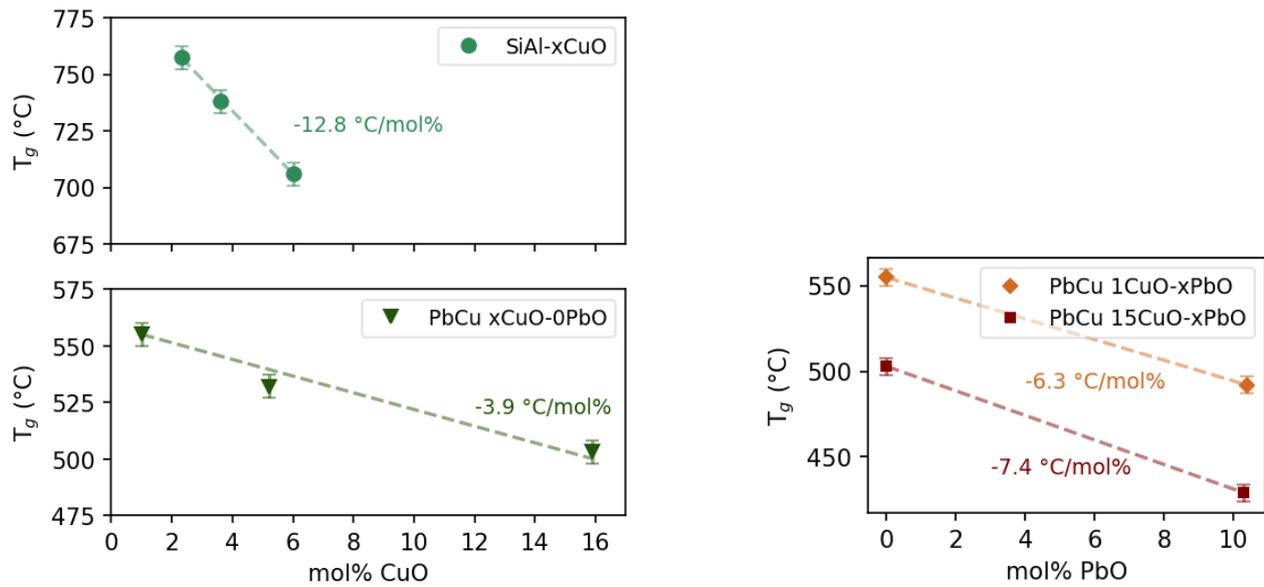
La Figure 3.5a montre que l'effet du cuivre sur la T_g est plus important dans la série de verres SiAl que dans la série PbCu. Cette différence peut s'expliquer par une différence de spéciation du cuivre au sein de ces deux séries. En effet, la température de fusion choisie pour la série SiAl est bien plus élevée que pour la série Pb-Cu, on s'attend donc à d'avantage de cuivre à l'état Cu^+ . La coordinance 2 des ions Cu^+ permettrait une plus grande dépolymérisation que la coordinance 6 des Cu^{2+} . Un fort effet dépolymérisant causé par Cu^+ est également constaté par Lee *et al.* [Lee *et al.*, 2000].

Série SiAl-xCuO	2 mol%CuO	4 mol%CuO	6 mol%CuO
T_g (°C)	757,4	737,9	705,9

TABLEAU 3.5 Mesures de températures de transition vitreuse par DSC pour des verres de la série SiAl-xCuO. Les incertitudes sont évaluées à ± 5 °C.

Série Pb-Cu	1 mol%CuO 0 mol%PbO	1 mol%CuO 10 mol%PbO	5 mol%CuO 0 mol%PbO	15 mol%CuO 0 mol%PbO	15 mol%CuO 10 mol%PbO
T_g (°C)	555	492	532	503	429

TABLEAU 3.6 Mesures de températures de transition vitreuse mesurées par DSC pour des verres de la série Pb-Cu. Les incertitudes sont évaluées à ± 5 °C.

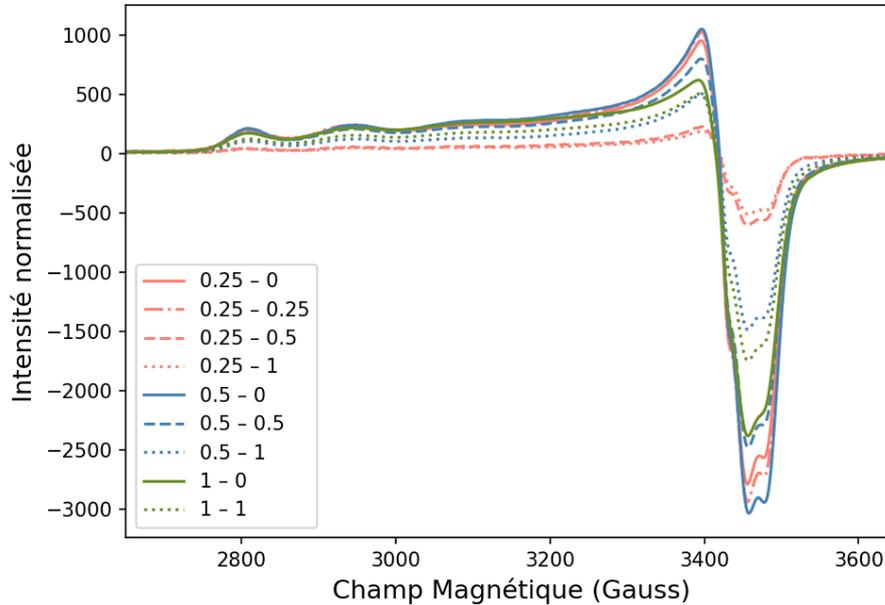
(a) Variation de T_g selon les concentrations en cuivre.(b) Variation de T_g selon les concentrations en plomb.FIGURE 3.5 Influence des éléments Cu et Pb sur la température de transition vitreuse T_g .

3.3 Influence de l'étain sur l'état d'oxydation du cuivre

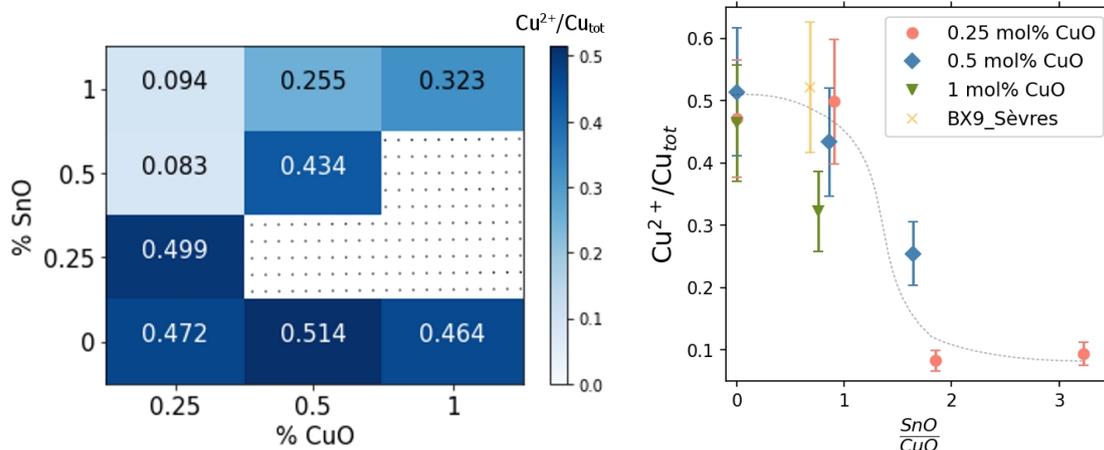
Dans cette sous-partie, les verres de la série BX9 Cu-Sn sont utilisés pour déterminer les interactions ayant lieu entre le cuivre et l'étain pour des compositions utilisées pour la production de rouge au cuivre. Ils permettent également de discuter de l'effet de ces interactions sur la coloration.

3.3.1 Equilibre redox du cuivre

Dosage redox par RPE



(a) Spectres RPE normalisés par les paramètres de mesures et par la quantité totale de cuivre présent dans l'échantillon, mesurée par EPMA.



(b) Rapports redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{tot}}$ évalués à partir des mesures RPE.

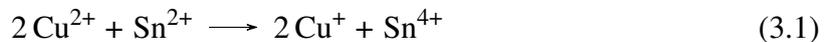
(c) Variation des rapports redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{tot}}$ selon le rapport entre la concentration d'étain SnO et celle de cuivre CuO mesurées par EPMA (en mol %). Le trait pointillé sert de guide pour les yeux.

FIGURE 3.6 Résultats des mesures RPE sur les verres de la série BX9 Cu-Sn .

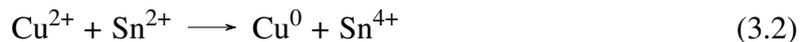
Les spectres RPE (Fig 3.6a) correspondent bien au facteur de Landé du cuivre sans pollution et la forme révèle la structure hyperfine d'un octaèdre déformé comme il est prévu pour le Cu^{2+} à cause de l'effet Yahn-Teller [Gomez *et al.*, 2011; Volotinen, 2007] (voir Fig. 1.9).

Pour les concentrations d'étain supérieures à celles de cuivre il y a zonation de la couleur, mais très peu de morceaux sont récupérables dans la zone incolore. Les mesures RPE sont donc réalisées à partir des échantillons réduits en poudre, sans séparer les zones de couleur. Les spectroscopies d'absorption optique et XANES permettent de compléter le dosage concernant cette zonation de couleur, puisque des morceaux des deux zones sont récupérés et étudiés sans broyage.

Le dosage redox suivant la quantité de cuivre et d'étain, tracé dans la figure 3.6b, montre en bleu plus clair la nette diminution de la proportion $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{tot}}$ quand la quantité de Sn croît. Ainsi, on confirme grâce à ces mesures la réduction des ions Cu^{2+} par les ions Sn^{2+} ajoutés sous la forme SnO. L'équation de réduction s'écrit, selon que l'on considère une réduction jusqu'au Cu^+ ou bien jusqu'au cuivre métallique :



ou



La Figure 3.6c montre l'évolution du rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{tot}}$ avec l'ajout d'étain. Avec les stœchiométries des réactions 3.1 et 3.2, les quantités de cuivre et d'étain pour un mélange stœchiométrique devraient être : $\text{SnO}/\text{CuO} = 1/2$ pour la réduction jusqu'à Cu^+ , et $\text{SnO} = \text{CuO}$ pour la réduction jusqu'à Cu^0 .

Ici, le rapport redox chute de manière nette entre $\text{SnO}/\text{CuO} = 1$ et $\text{SnO}/\text{CuO} = 2$ (courbe pointillée). Pour les verres contenant 0.25 mol% CuO, cette chute de redox est très nette (Fig 3.6c). Pour les verres contenant 0.5 mol% CuO, la diminution du rapport redox est moins abrupte, mais a lieu dans la même plage de valeurs de SnO/CuO . Ainsi, par rapport aux stœchiométries des réactions 3.1 et 3.2, cette chute de redox est décalée.

Les droites d'équilibre dans le diagramme d'Ellingham pour les couples Sn/SnO et SnO/SnO₂ restent en dessous de celles de Cu^0/CuO et $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, ce qui signifie que SnO pourrait réduire le cuivre à l'état métallique (voir Figure 1.20). Cependant, la réduction du Cu^{2+} par Sn^{2+} n'est pas nécessairement la seule réaction qui a lieu lors de l'ajout de ces éléments. En effet, l'étain peut également être oxydé par ailleurs, soit par l'oxygène présent dans l'atmosphère de fusion, soit par les oxygènes disponibles dans le réseau vitreux. Pour déterminer si le cuivre est effectivement réduit jusqu'à l'état d'oxydation 0, il faut une méthode qui permet de détecter le Cu^+ . C'est le cas de la spectroscopie XANES, mais pas de la spectroscopie RPE, qui ne permet de quantifier que les Cu^{2+} .

Le dosage redox par RPE permet donc simplement d'affirmer que dans les verres au cuivre, l'étain a bien un effet réducteur sur les ions Cu^{2+} . Cependant, pour des conditions de préparation en atmosphère oxydante à 1300°C, il est nécessaire de doubler voire tripler la

proportion d'étain par rapport à celle de cuivre pour avoir un effet explicite de réduction du cuivre.

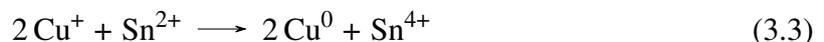
Variation des spectres XANES lors de l'ajout d'étain

Les spectres XANES des verres de la série BX9 Cu-Sn sont présentés dans la Figure 3.7. Le pic de préseuil à 8983 eV est dû aux ions Cu^+ (voir partie 2.3.2). Les spectres XANES qui se superposent correspondent donc à des rapports redox similaires entre eux, et l'augmentation du pic à 8983 eV correspond à une augmentation de la teneur en Cu^+ .

Les variations observées correspondent globalement aux dosages réalisés en RPE. En effet, les spectres XANES se superposent pour les verres dont les rapports redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{tot}}$ mesurés par RPE restent entre 0.4 et 0.5. Lorsque les rapports redox mesurés par RPE diminuent, les spectres XANES indiquent l'augmentation de la teneur en Cu^+ . Une exception à cette cohérence entre XANES et RPE est la composition 0.25-1 (Fig 3.7a) dont le spectre XANES se superpose avec les verres oxydés (rapport redox entre 0.4 et 0.5 déterminé par RPE, voir Figure 3.6c) alors que la mesure RPE donne un rapport redox de 0.094 pour ce verre. Cela révèle que le prélèvement réalisé pour la RPE et réduit en poudre contenait plus de la partie incolore du verre que le morceau bleu mesuré en XANES.

On note qu'aucune forme caractéristique de la cristallisation de Cu^0 n'est observée. La précipitation de cuivre métallique induirait serait un pic de préseuil à 8980 eV et une oscillation après le seuil à 9002.8 eV, (voir partie 2.3.2). Cela n'indique pas forcément que le cuivre n'est pas en partie réduit jusqu'au métal. En effet, les caractéristiques décrites pour le spectre du cuivre métallique correspondent au cuivre cristallisé, et ne peuvent pas directement être transposées à des atomes de cuivre dispersés dans la matrice vitreuse. De plus, nous avons constaté que certains verres déjà coloré en rouge par des nano-particules de cuivre métallique ne présentaient pas ces caractéristiques (résultats présentés au Chapitre 4).

Les réactions 3.1 (réduction de Cu^{2+} en Cu^+) et 3.2 (réduction de Cu^{2+} en Cu^0) peuvent coexister pendant la fusion du verre. Il peut également se produire la réduction :



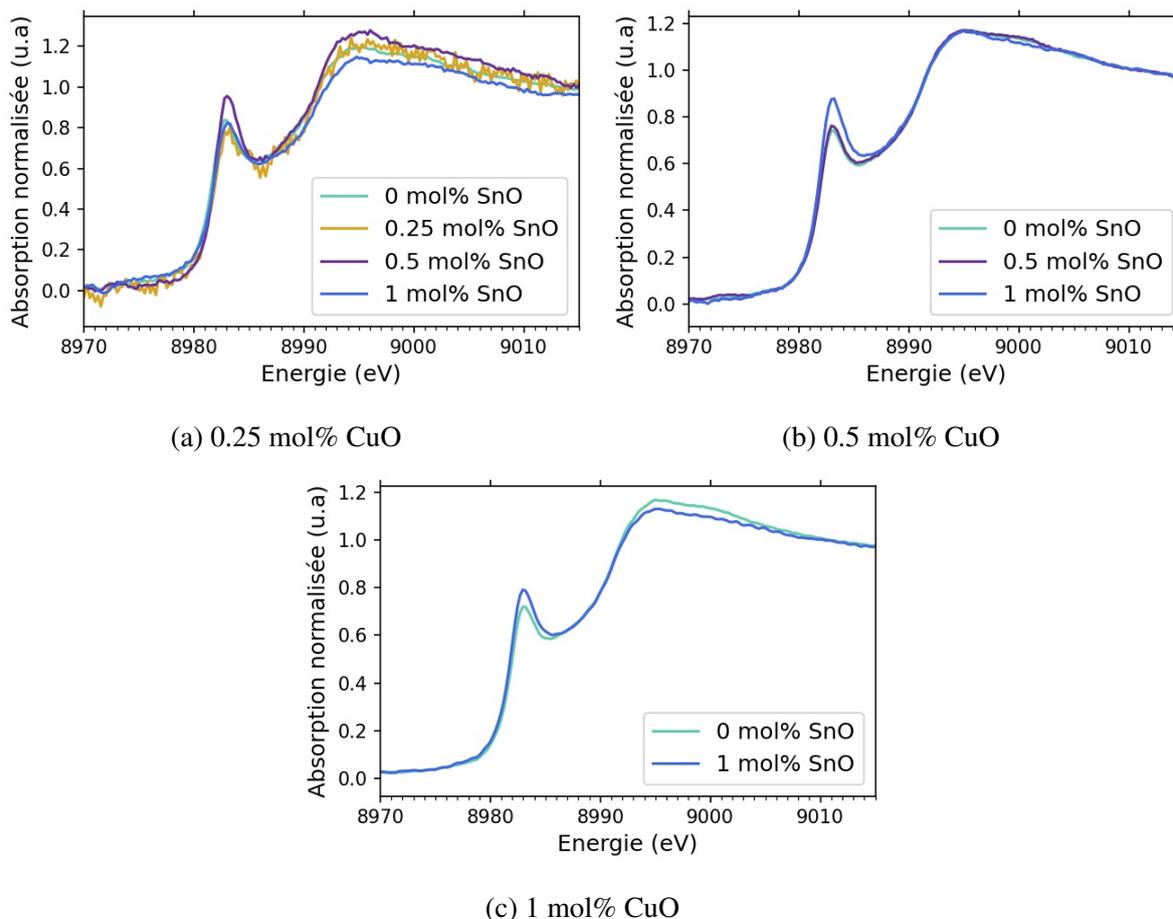


FIGURE 3.7 Spectres XANES au seuil K du cuivre pour les verres de la série Cu-Sn. Les parties bleues des verres partiellement décolorés sont présentées ici.

Finalement, les spectres XANES nous permettent d'affirmer que l'ajout d'étain en proportions significatives s'accompagne d'une augmentation de la teneur en Cu^+ . Ainsi, il y a d'avantage de Cu^{2+} réduit en Cu^+ (réaction 3.1) que de Cu^+ réduit en Cu^0 (réaction 3.3).

3.3.2 Effet de l'étain sur le spectre d'absorption optique

Les spectres d'absorption optique en transmission ont été mesurés selon la méthode décrite dans la partie 2.4.1 et normalisés par l'épaisseur (cm) et la concentration de cuivre mesurée par EPMA (mol%). Ainsi, le spectre obtenu représente la fonction du coefficient molaire d'absorption $\varepsilon(\text{Energie})$ du cuivre, tous degrés d'oxydation confondus, dans le verre étudié.

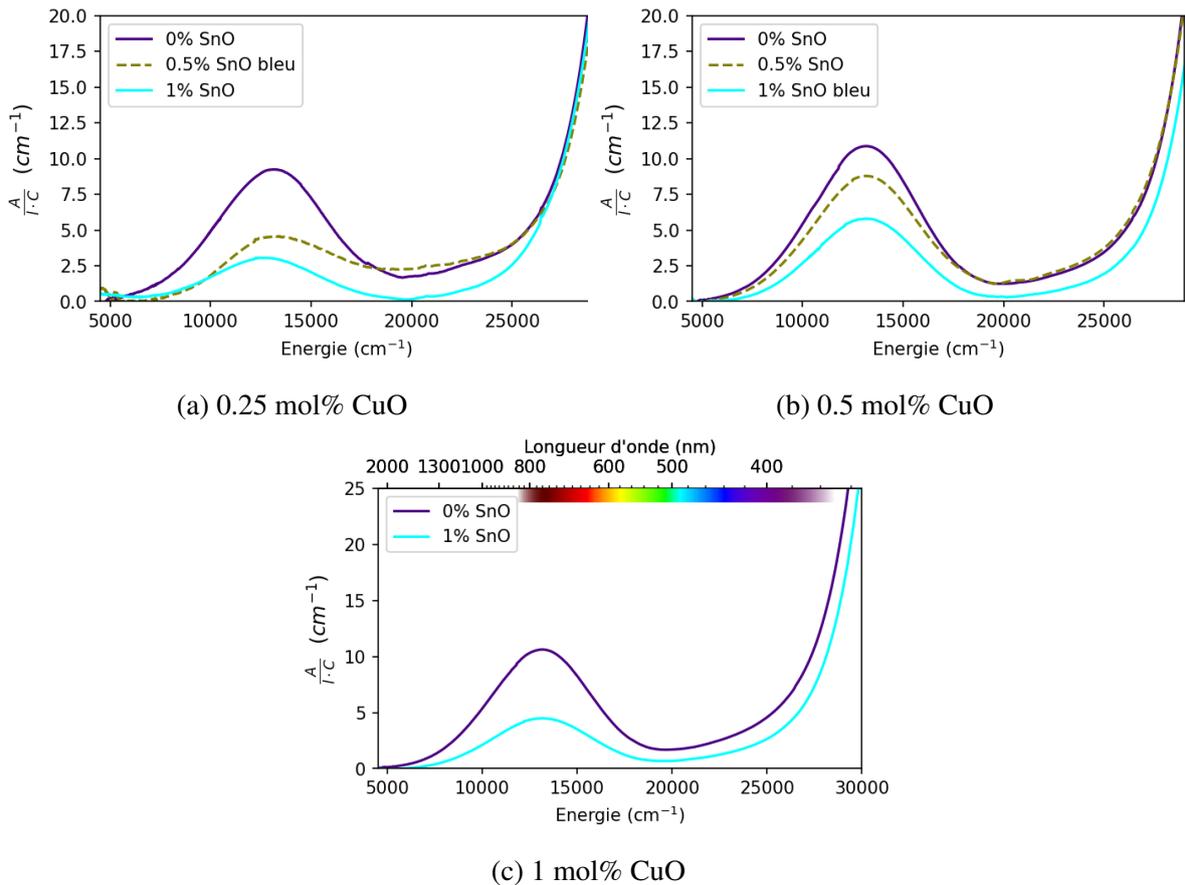


FIGURE 3.8 Spectres d'absorption optique des verres de la série BX9 Cu-Sn. Les parties bleues des verres partiellement décolorés sont présentés ici. Le spectre d'absorption du verre 0.25-0.5 montre un fond de diffusion causé par une moins bonne préparation de l'échantillon.

On constate pour les trois graphes de la figure 3.8 une diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 12500 cm^{-1} avec l'ajout d'étain, sans changement de sa position. Cette bande correspond à l'absorption par le Cu^{2+} associée aux transitions d-d. Sa disparition indique donc une diminution du rapport $\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}_{\text{Tot}}}$. Ces évolutions nous permettent donc de vérifier les résultats obtenus avec le dosage redox RPE, mais sans évaluation quantitative ici.

A partir des dosages RPE et des spectres d'absorption optique, on peut déduire un coefficient d'absorption molaire de Cu^{2+} . Une ligne de base représentant le front UV est retirée à l'aide du logiciel Fityk, correspondant au signal sauf entre 55000 et 22000 cm^{-1} . L'absorption normalisée maximale $\epsilon_{\text{max}}(\text{Cu}^{2+})$ peut ainsi être mesurée. Le coefficient d'absorption molaire de Cu^{2+} est calculé avec le produit $\epsilon_{\text{max}}(\text{Cu}^{2+}) = \text{Absorption}_{\text{max}} \cdot \frac{\text{Cu}_{\text{Tot}}}{\text{Cu}^{2+}}$ où $\frac{\text{Cu}_{\text{Tot}}}{\text{Cu}^{2+}}$ est mesuré avec la RPE. On évalue ce coefficient uniquement pour les échantillons qui ne présentent pas d'inhomogénéité de couleur. Ainsi, on obtient un coefficient d'extinction de $\epsilon_{\text{max}}(\text{Cu}^{2+}) = 44 \pm 7 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. C'est au dessus de la mesure évaluée par Hunault *et al.* [Hunault et Loisel, 2020] dans un silicate sodo-calcique, $\epsilon_{\text{max}}(\text{Cu}^{2+}) = 32 \pm 7 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, mais les barres d'erreur sur ces deux valeurs se recouvrent. Les mesures de Singh *et al.* [Singh et Kumar, 1995]

dans des silicates alcalins varient entre 31 et 58 $\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, et augmente en changeant la nature de l'alcalin, selon l'ordre $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$.

Un autre point notable sur les spectres d'absorption optique réside dans les variations de la bande UV avec l'ajout d'étain. En effet, le front UV est déplacé vers les hautes énergies pour les compositions 0.5-1 et 1-1 (Fig 3.8b et 3.8c). Ce déplacement est léger et la pente du front UV reste la même. Dans des verres calcium-phosphate, Jiménez [Jiménez, 2016] montre un décalage de cette bande UV vers les petites énergies avec l'augmentation de concentration de Cu^+ , également obtenue par l'ajout d'étain. Il associe ce décalage à l'absorption des Cu^+ avec une transition électronique $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$. Cependant, on se rend compte que le phénomène ne peut pas être le même dans nos échantillons puisque le décalage se produit dans le sens inverse de l'étude de Jiménez. D'autre part Moncke *et al.* [Möncke et Ehr, 2021] (voir Chapitre 1) décrit que le pic lié aux transferts de charges avec l'oxygène (OMCT) pour le Cu^+ est beaucoup moins intense ($200\text{-}4\ 000 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) que pour Cu^{2+} ($12\ 000\text{-}15\ 000 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Ainsi, le déplacement de l'équilibre $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ vers le Cu^+ pourrait réduire l'intensité du pic OMCT, résultant dans le décalage du front UV. Cependant, l'effet des différents états de valence sur l'absorption dans l'UV est encore mal compris, puisque de nombreux phénomènes d'absorption ont lieu et, en raison de leur forte intensité, ils sont difficilement étudiables. D'autre part, aucun décalage n'est observé pour les verres à 0.25 mol% CuO (Fig 3.8a), alors que l'équilibre $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ varie ici aussi. L'origine du décalage de la bande UV reste donc une question ouverte.

3.3.3 Origine des zones décolorées

Comme montré sur la Figure 3.1, les compositions pour lesquelles $\text{mol}\% \text{SnO} > \text{mol}\% \text{CuO}$ présentent une inhomogénéité de couleur, avec des parties bleues et des parties décolorées. Cela concerne les compositions 0.25-0.5, 0.25-1 et 0.5-1. Les spectres d'absorption optique en Figure 3.9 montrent la diminution importante de la bande d'absorption due aux ions Cu^{2+} à $12\ 500 \text{ cm}^{-1}$ pour les parties décolorées. Cela révèle que la décoloration est liée à la diminution de la concentration de Cu^{2+} par rapport au reste du verre.

La Figure 3.10 montre les spectres XANES des morceaux bleus et décolorés pour les mêmes compositions. On observe une augmentation du pic de préseuil à 8983 eV dans les morceaux incolores par rapport aux morceaux bleus de la même composition. Dans les zones incolores, la concentration de Cu^+ est donc plus importante. Les deux techniques spectroscopiques montrent donc l'équilibre $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ est déplacé vers le Cu^+ dans les zones décolorées.

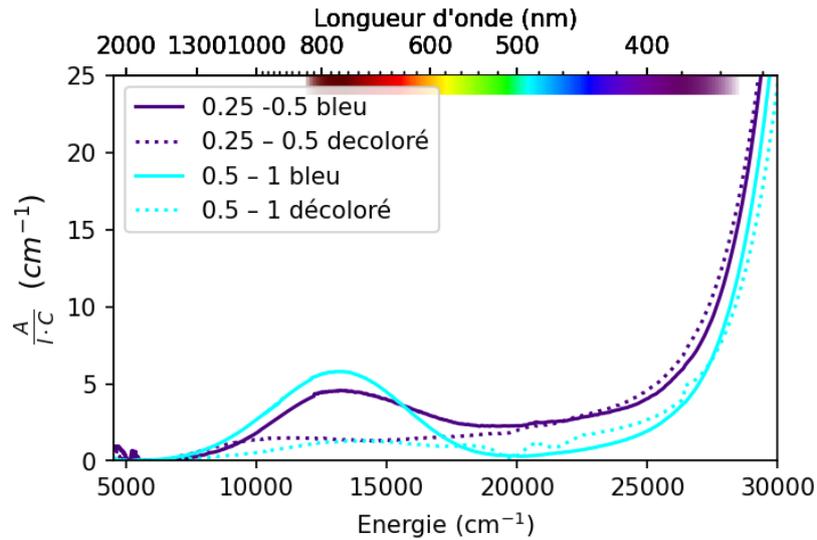


FIGURE 3.9 Comparaisons des spectres d'absorption optique des morceaux bleus et décolorés. Aucun morceau incolore assez grand pour la mesure d'absorption optique n'a pu être obtenu pour la composition 0.25-1.

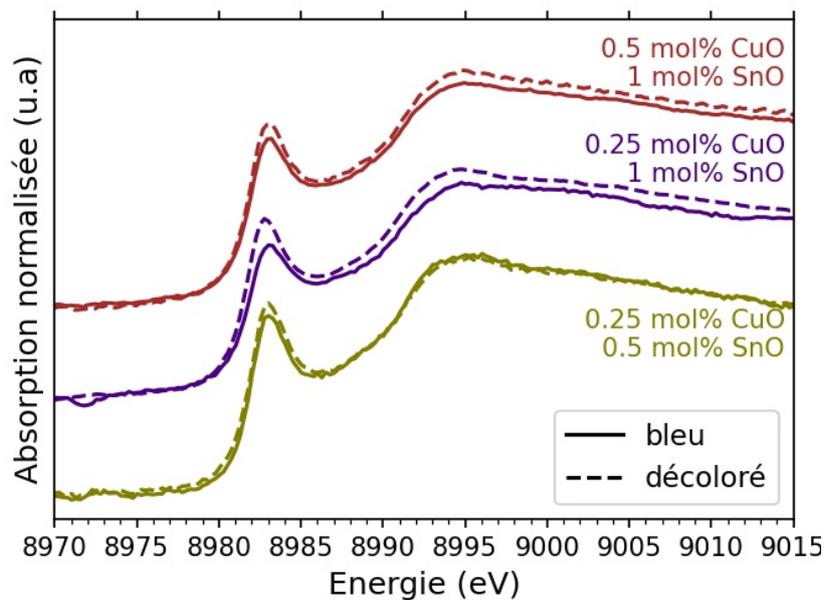


FIGURE 3.10 Comparaisons des spectres XANES des morceaux bleus et décolorés pour les compositions contenant d'avantage de SnO que de CuO. Un décalage vertical a été appliqué pour une meilleure lecture.

Une explication directe de ces inhomogénéités pourrait être simplement un mauvais mélange des poudres de CuO et SnO ajoutées au verre incolore. Cependant, les mesures EPMA indiquent qu'aucune variation significative des proportions de CuO et SnO n'est constatée entre les deux types de zones pour les compositions 0.25-0.5 et 0.25-1. Pour la composition 0.5-1, CuO varie de 0.61 mol% dans la partie bleue à 0.54 mol% dans la partie

incolore (12 % de variation) et SnO ne varie pas de manière significative. Les variations de la concentration en fer, provenant des impuretés présentes dans les matières premières, est également trop faible pour provoquer ces variations du redox. La variation de la bande d'absorption de Cu^{2+} dans le spectre optique est pourtant drastique. On en déduit que l'état d'oxydation du cuivre est sensible à de petites variations de composition, ce qui peut être amplifié par des effets de cinétique. En effet, avec des fusions de 2h à 1300°C , l'équilibre thermodynamique n'est probablement pas atteint. Singh *et al.* [Singh et Kumar, 1995] montrent que l'équilibre $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ est atteint au bout de 20h pour des aluminoborates de sodium à 1150°C .

On notera que les parties "décolorées" ne sont en réalité pas complètement incolores. Elles ont perdu leur teinte bleutée certes mais sont en réalité légèrement orangées. C'est surtout visible pour la composition 0.25-0.5 (Fig.3.1). Cette coloration orangée ne provient pas d'une faible cristallisation de nano-particules de cuivre ou de cuprite. En effet, les spectres XANES au seuil K du cuivre pour ces verres réduits ne montrent pas l'apparition de phases cristallines du cuivre (Fig. 3.10). D'autre part, l'absorption de la partie violette/bleue du visible, qui donne la teinte orangée, est la même que pour les autres verres dans les spectres d'absorption optique (Fig 3.9). L'impression orangée provient donc de la disparition du pic de Cu^{2+} , conjointement avec le front d'absorption proche de l'UV qui dépasse dans le visible.

3.3.4 Equilibre redox de l'étain

Les spectres XANES au seuil K de l'étain des verres de la série BX9 Cu-Sn sont présentés en Figure 3.11a. La comparaison avec les spectres des composés de référence SnO et SnO₂ permettent de déterminer qualitativement le degré d'oxydation de l'étain dans les échantillons. Le graphique 3.11b sert à mieux visualiser les positions des pics des échantillons et de les comparer avec les positions des composés de référence. Cette visualisation part du principe que la variation du redox moyen de l'étain est linéaire avec le décalage en énergie de ce pic principal. On constate que la position et la forme des spectres des tous les échantillons (à l'exception du 0.25-0.5 décoloré) sont proches du spectre de SnO₂. Ainsi, on apprend que la grande majorité des ions Sn^{2+} introduits ont été oxydés en ions Sn^{4+} lors de la fusion. Quantitativement grâce à la figure 3.11b, on détermine que $65 \pm 5\%$ de l'étain est sous forme Sn^{4+} . Cela montre que l'étain ne réagit pas uniquement avec le cuivre. Cette oxydation de l'étain peut provenir de manière conjointe de l'interaction avec l'atmosphère (air ambiant) et avec les oxygènes du verre lui-même.

L'échantillon dont le spectre XANES au seuil K de l'étain diffère des autres est le morceau décoloré de la composition 0.25-0.5. On détermine que $35 \pm 5\%$ de l'étain est sous forme Sn^{4+} . Le redox de l'étain est déplacé vers Sn^{2+} par rapport aux autres verres, ce qui va plutôt dans le sens de l'explication des inhomogénéités de coloration par des différences du redox local du cuivre mais aussi de l'étain, dans ce cas là.

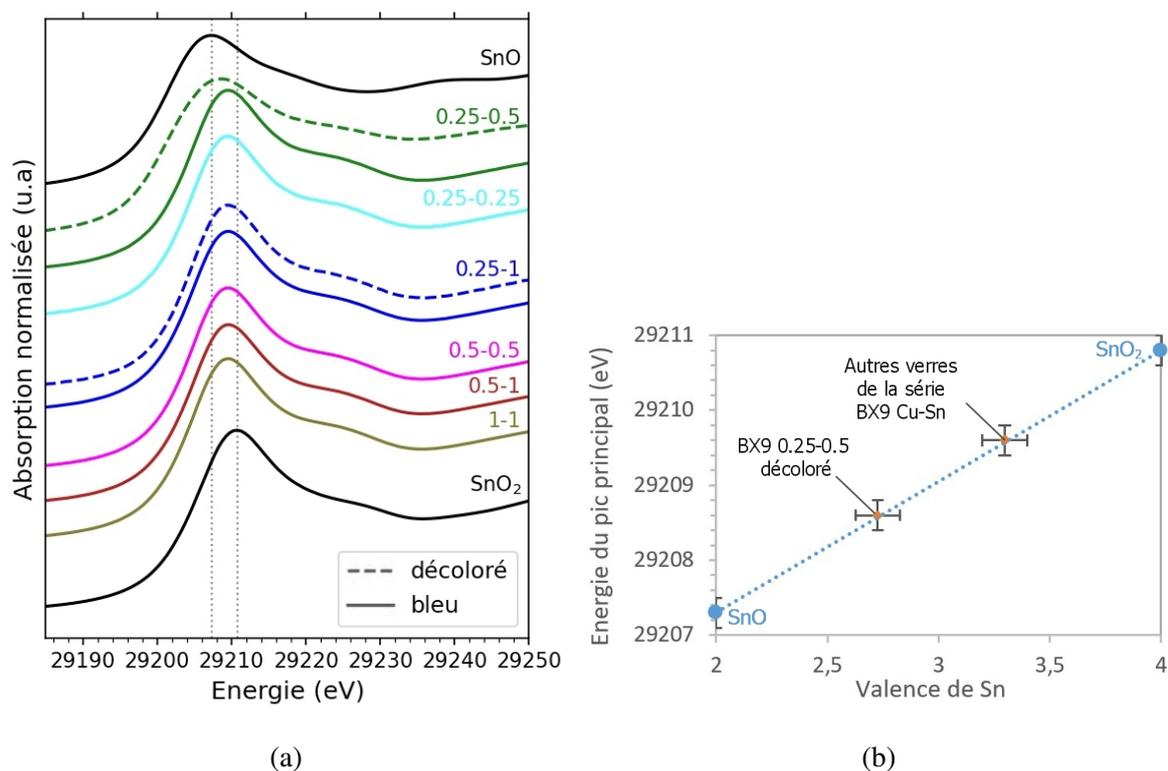


FIGURE 3.11 (a) Spectres XANES au seuil K de l'étain des verres de la série BX9 Cu-Sn et cristaux de références. Les traits verticaux indiquent les positions des pics principaux de SnO et SnO₂. (b) Comparaison du déplacement du pic principal avec les références cristallines SnO et SnO₂.

3.4 Influence de la concentration de cuivre

Dans cette partie, les séries d'échantillons SiAl-xCuO, Pb-Cu (avec 0 mol%PbO) et BX9 xCu-0Sn (avec 0 mol%SnO) décrites plus haut sont utilisées pour évaluer l'effet de l'ajout progressif du cuivre sur l'état d'oxydation de ce dernier et son impact sur la coloration des verres.

3.4.1 Influence de la concentration de cuivre sur la coloration des verres

Les spectres d'absorption optique des séries avec des proportions de cuivre variables sont présentées dans les figures 3.12 à 3.14. Pour la série Pb-Cu, les échantillons les plus concentrés en cuivre absorbent trop et préparer une lame assez fine pour la mesure en transmission est impossible. Les mesures sont donc faites en réflexion sur poudre, et les valeurs sont affichées avec la correction de Kubelka-Munk $\frac{(1-R)^2}{2-R}$ où R est la réflectance diffuse mesurée sur la poudre. Les spectres obtenus se compare alors mieux aux spectres mesurés en transmission, mais il n'y a pas d'épaisseur d'échantillons pour la normalisation. Aussi, on choisit de présenter ces mesures en réflectance normalisées au maximum d'absorption de la bande à $12\,500\text{ cm}^{-1}$.

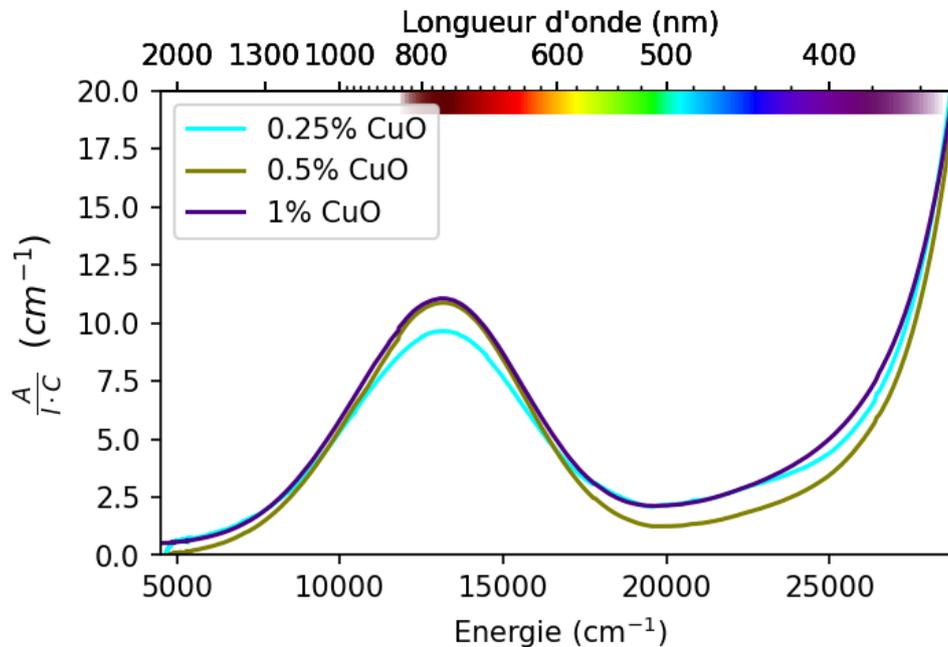


FIGURE 3.12 Spectres d'absorption optique en transmission des verres BX9 Cu-Sn sans étain, avec entre 0.25 mol% et 1 mol% CuO

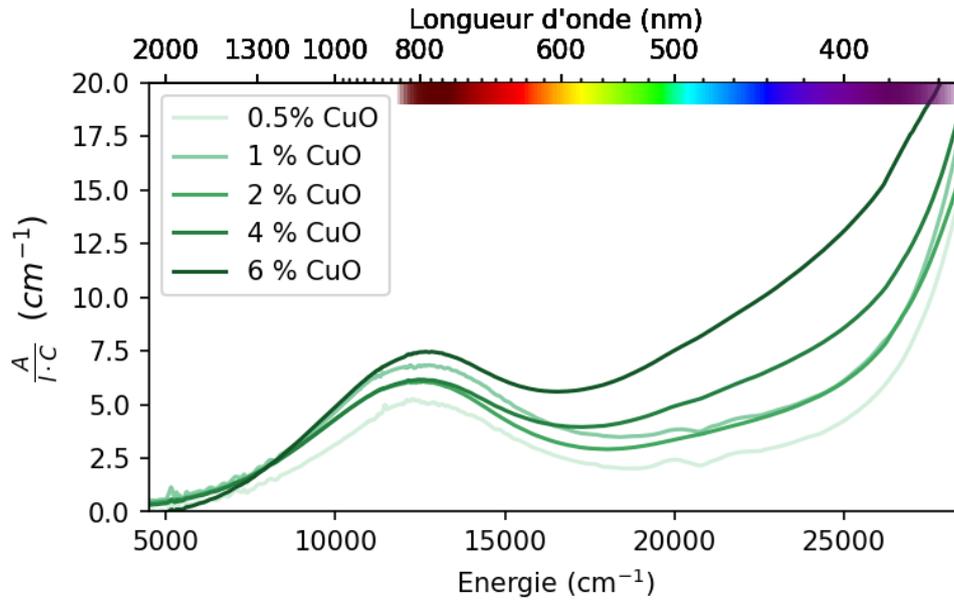


FIGURE 3.13 Spectres d'absorption optique en transmission des verres SiAl avec entre 0.5 mol% et 6 mol% CuO

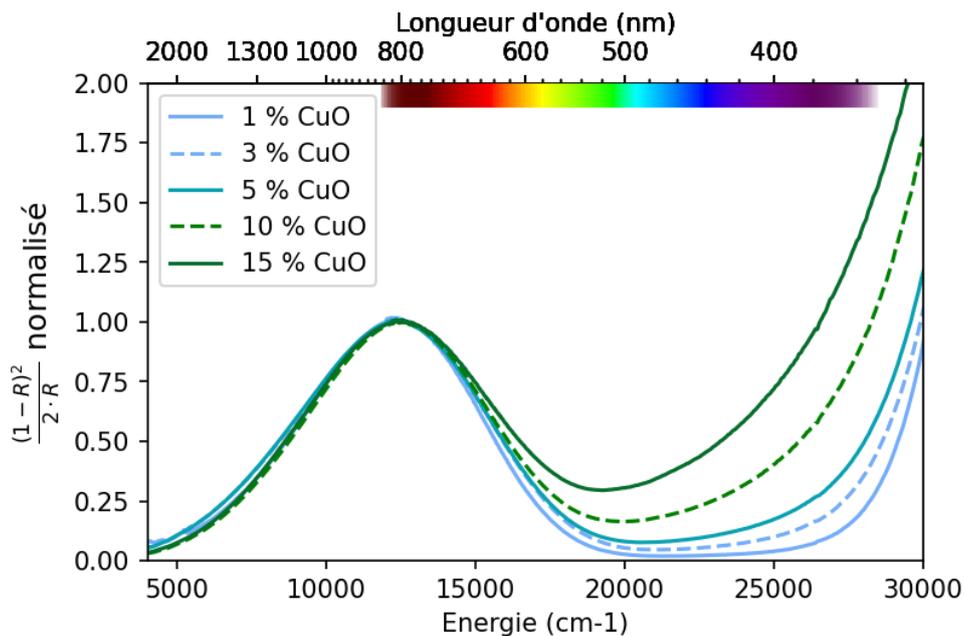


FIGURE 3.14 Spectres d'absorption optique en réflexion sur des poudres des verres de la série Pb-Cu (0Pb-xCu), normalisés au maximum de la bande à $12\,500\text{ cm}^{-1}$

En dessous de 2 mol% de CuO, les spectres d'absorption optique présentent une forme stable avec l'augmentation de la concentration de cuivre, comme constaté avec le passage de 0.25 mol% à 1 mol% de CuO dans la Figure 3.12. En revanche il y a une déformation du spectre avec l'ajout progressif de cuivre au-delà de 2 mol% CuO, puisque, comparativement à la bande d'absorption du Cu^{2+} , l'absorption proche de l'UV croît, en formant un front

peu abrupt entre 17 000 et 27 000 cm^{-1} (Fig 3.13). Il dépasse dans le visible, entraînant une absorption dans le domaine des bleus. Cela modifie la teinte fortement en déplaçant le minimum d'absorption : les verres très concentrés sont vert kaki. On s'éloigne donc de la simple proportionnalité de l'absorbance avec la concentration. Comme discuté dans la partie Etat de l'Art 1.5.2, les phénomènes d'absorptions des verres au cuivre dans l'UV est encore mal compris. Selon les absorptions ayant lieu dans l'UV et le visible proche de l'UV, réunies dans le Tableau 1.2, on peut interpréter la déformation du spectre de différentes manières :

- Déplacement de l'équilibre redox du cuivre vers Cu^+ entraînant une augmentation des transitions $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$, au delà de 40 000 cm^{-1} et s'étendant dans le domaine du visible. Cependant, dans le cas des verres à faible teneur en cuivre de la partie précédente (BX9 Cu-Sn), le rapport redox du cuivre est déplacé vers Cu^+ grâce à l'étain (Fig.3.8) sans cette déformation.
- Apparition de transferts de charges d'intervalence (IVCT) à 23 500 cm^{-1} avec l'augmentation de la concentration, rendue possible par le rapprochement des cuivres entre eux et la présence de plusieurs états d'oxydation. On évalue à $\sim 9.5 \text{ \AA}$ la distance moyenne entre chaque ion cuivre pour l'exemple du verre le plus concentré (15 mol% CuO), et en considérant une répartition homogène¹. C'est plus grand que les distances permettant une IVCT décrites dans la littérature (quelques Å , [Burns, 1993]). Dans la réalité cependant, la répartition des ions permet plus de fluctuation des distances que le modèle considéré ici. Ces fluctuations pourraient permettre à des ions cuivre d'être suffisamment proches pour les IVCT.
- Formation de clusters favorisés par l'augmentation de la concentration en cuivre. D'éventuels clusters de cuivres modifieraient l'indice optique localement et pourraient également être des diffuseurs de Mie, ou bien permettre des IVCT décrits au point précédent.

Les spectroscopies d'absorption optique en température, RPE et XANES apportent plus d'éléments pour évaluer ces différentes hypothèses.

3.4.2 Recherche des IVCT avec la spectroscopie d'absorption optique en température

Les bandes d'absorption optiques liées au IVCT sont parfois identifiées grâce à leur dépendance en température, puisque dans le cas d'IVCT assez bien caractérisées par ailleurs, on sait que la diminution en température entraîne l'augmentation de l'intensité de la bande IVCT. C'est le cas pour les transferts de charges d'intervalence $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ ou $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$, comme expliqué dans [Burns, 1993] et utilisé par Galois *et al.* [Galoisy et Calas, 2021] pour expliquer

1. Avec les ions cuivre au centre de sphères de rayon r empilées aléatoirement, la distance entre ions cuivre est alors $2r = d_{\text{Cu-Cu}} = \left(\frac{6 \times 0.63}{\pi \rho_0 c_M} \right)^{1/3}$. ρ_0 est la densité atomique du matériau et c_M est la concentration de cuivre. Avec le verre pris en exemple, $\rho_0 = 0.023 \text{ atomes/\AA}^3$ et $c_M = 0.05 \text{ atome(Cu)/atome(tot)}$.

la coloration des obsidiennes. Mattson *et al.* [Mattson et Rossman, 1987] fait remarquer que cette dépendance en température des bande IVCT est justement bien caractérisée pour certains type de cations, mais n'est pas systématiquement attendu pour tous les IVCT. La caractéristique la plus fiable des bandes IVCT est alors leur largeur importante.

Dans les articles qui en parlent, les transferts de charge d'intervallence $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ ne sont jamais identifiés à partir de la possible dépendance des IVCT avec la température, sans que cela soit spécifiquement expliqué. A la place, ils sont identifiés à partir de leur énergie, quand des calculs des niveaux d'énergie des ions sont possibles, dans les cas de complexes [Inoue *et al.*, 1999; Scott et Willett, 1991], ainsi que la largeur importante du pic. Dans d'autres cas, l'assignation est faite, toujours pour des pics d'absorption larges, par élimination des mécanismes d'absorption liés à l'une ou l'autre des valences du cuivre. C'est le cas pour Möncke *et al.* [Möncke et Ehrhart, 2021] dans des verres à valence mixte de cuivre, et pour De *et al.* [De *et al.*, 2007] pour un complexe contenant 10 Cu^{2+} et 6 Cu^+ .

Dans les spectres des Figures 3.13 et 3.14, l'absorption que l'on suspecte d'être due à des IVCT (entre 17 000 et 27 000 cm^{-1}) ne dessine pas de pic gaussien bien résolu, ce qui empêche de mesurer une largeur de pic. Une telle forme pourrait être due à un pic très large.

La Figure 3.15 montre les variations en températures des spectres d'absorption optique des verres de la série $\text{SiAl}_x\text{-CuO}$ les plus concentrés en cuivre, qui présentent cette absorption entre 17 000 et 27 000 cm^{-1} , mesurés selon la méthode décrite dans la partie 2.4.4.

On constate que l'absorption entre 17 000 et 27 000 cm^{-1} n'est pas modifiée significativement par le changement de température. A la place, on voit un décalage du front UV (au delà de 27 000 cm^{-1} environ) vers les grandes énergies lorsque la température descend. Ce comportement est décrit par Burns [Burns, 1993] pour les transferts de charge Oxygène-Métal, qui sont à l'origine des front d'absorption UV dans nos verres. Ainsi, les mesures en température échouent à montrer la présence d'IVCT. Cela n'exclue pas totalement l'hypothèse de telles transitions, puisque les mesures en températures ne sont pas prouvées comme un test définitif dans le cas des transferts de charge $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ [Mattson et Rossman, 1987]. Les hypothèses formulées dans la partie 3.4.1, y compris l'hypothèse des IVCT, sont donc toujours à considérer.

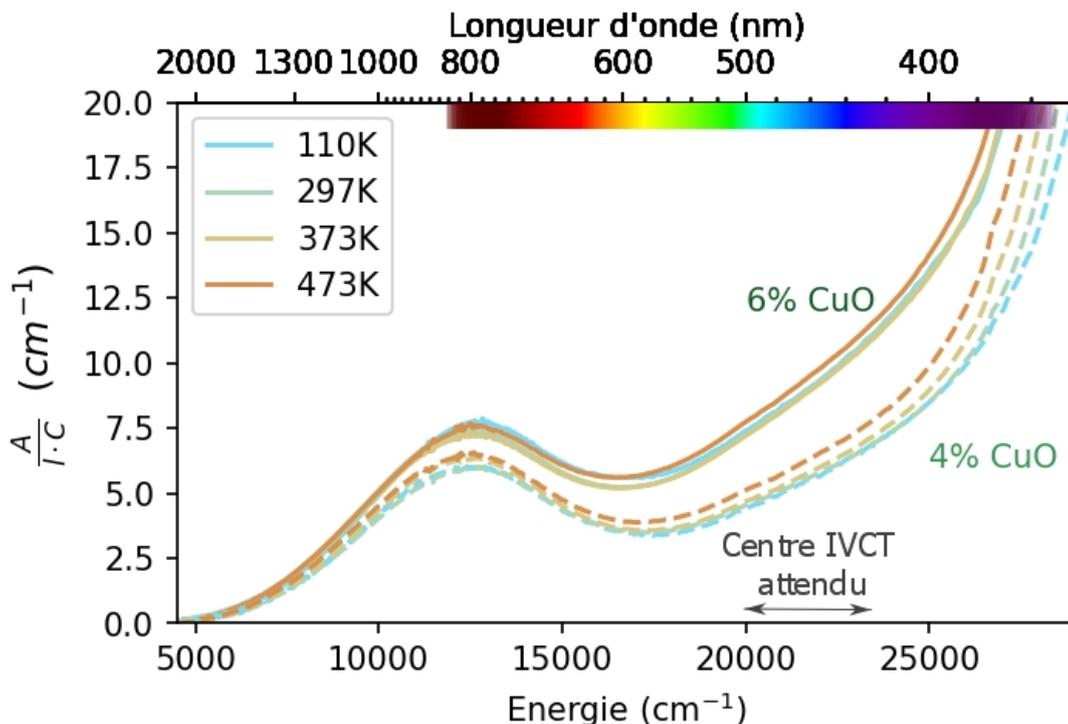


FIGURE 3.15 Variations avec la température des spectres d'absorption optique des verres de la série $\text{SiAl}_x\text{-CuO}$ les plus concentrés en cuivre (4 et 6 mol%). La double flèche indique la zone où est observée selon Inoue *et al.* et selon da Silva *et al.* le centre des IVCT dans le sel de Chevreult [daSilva *et al.*, 2002; Inoue *et al.*, 1999].

Il est important de noter que les IVCT nécessitent que les ions impliqués soient suffisamment proche, c'est-à-dire que les polyèdres d'oxygène qui les entourent partagent une arête ou une face. Dans le sel de Chevreult, il y a par exemple une arête partagée entre l'octaèdre entourant Cu^{2+} et le tétraèdre de Cu^+ [Kierkegaard et Nyberg, 1965].

Dans le cas des ions cuivre dans les verres, les géométries locales des ions Cu^{2+} et Cu^+ sont mentionnés dans la partie 1.5.1. Les ions Cu^{2+} sont ainsi entourés d'un octaèdre allongé d'oxygène (distances Cu-O 1.89-1.92 Å et 2.20-2.24 Å), et Cu^+ aurait un coordinance 2 linéaire pour les verres préparés par fusion et trempe (distances Cu-O 1.79-1.84 Å). L'étude de Lee *et al.* [Lee *et al.*, 2000] met en évidence la possibilité d'une coordinance 4 (distance Cu-O 1.91 Å) dans certains cas pour Cu^+ , mais cela semble assez spécifique à leur système vitreux. Ainsi, si la présence d'IVCT pouvait être attestée, la question de la structure des oxygènes formée autour de la paire d'ions $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^+$ devrait être soulevée. Par exemple, la coordinance de Cu^+ serait-elle modifiée de 2 à 4 dans les paires d'ions, leur permettant de partager une arête, mais reste à 2 pour les Cu^+ dispersés ?

3.4.3 Spectroscopie RPE : interactions entre ions Cu^{2+}

Pour les séries avec une proportion variable de cuivre, les spectres RPE sont enregistrés en bande X comme décrit dans la partie Matériels et Méthodes (partie 2.5). Les spectres normalisés sont présentés dans les Figures 3.16 et 3.17.

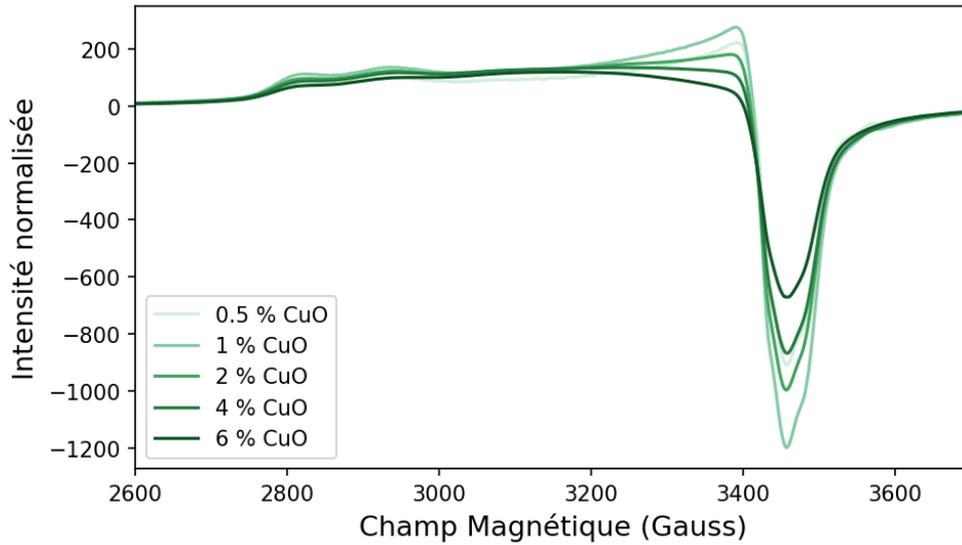


FIGURE 3.16 Spectres RPE normalisés par les paramètres de mesures et par la quantité totale de cuivre présent dans l'échantillon, mesurés par EPMA pour la série SiAl-xCuO.

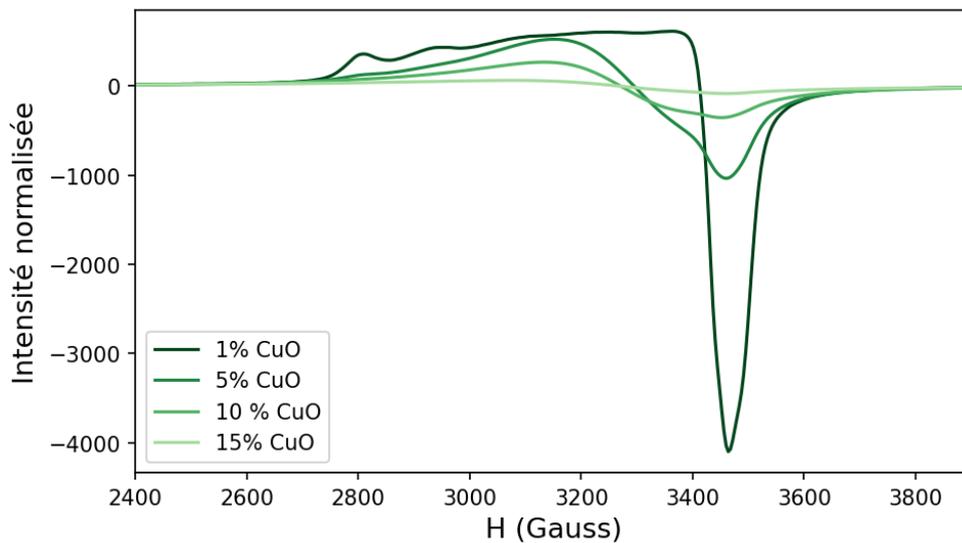


FIGURE 3.17 Spectres RPE normalisés par les paramètres de mesures et par la quantité totale de cuivre présent dans l'échantillon, mesurés par EPMA pour la série Pb-Cu, ici 0PbO-xCuO.

Contrairement aux spectres RPE présentés précédemment, où le cuivre était dilué (Fig. 3.6a), on remarque qu'avec l'ajout de cuivre les spectres perdent la résolution de la structure hyperfine, et on observe un décalage vers les H plus petits ainsi qu'une diminution de l'intensité normalisée. La Figure 3.18 présente les dosages du redox du cuivre $\frac{Cu^{2+}}{Cu_{Tot}}$ issus de ces spectres.

Les redox des différentes séries pour les petites concentrations de cuivre sont très différentes entre elles, puisque la série Pb-Cu est très oxydée, et les séries BX9 Cu-Sn et SiAl x-CuO le sont beaucoup moins. Cela est facilement expliqué par les différentes températures de fusion utilisées. En effet, pour des températures plus élevées, l'équilibre thermodynamique Cu^{2+}/Cu^+ est déplacé vers Cu^+ (voir le diagramme d'Ellingham de la Figure 1.20). La série Pb-Cu, fondue à 1000 °C, est donc bien plus oxydée que la série BX9 Cu-Sn, préparée à 1300 °C. Enfin, la série SiAl x-CuO a due être fondue à 1380 °C pour éviter les bulles, c'est pourquoi elle se retrouve en dessous des BX9 dans la Figure 3.18.

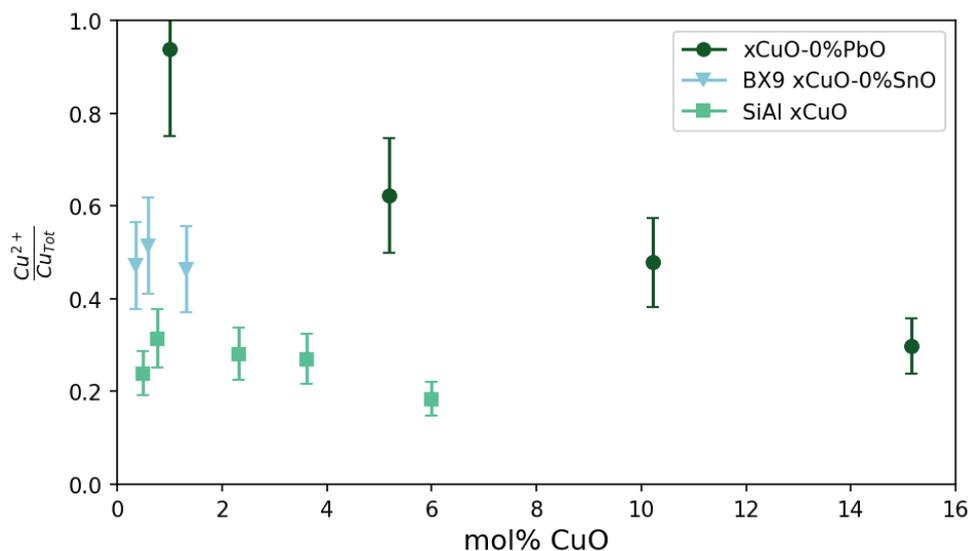


FIGURE 3.18 Dosages redox par RPE en fonction de la concentration totale de cuivre dans plusieurs séries de verres où la concentration totale de cuivre varie.

La méthode de dosage RPE directement appliquée ici pourrait conclure que l'ajout de cuivre au delà de quelques mol% amène une réduction du cuivre. Dans certains articles où cette modification des spectres RPE est également constatée à partir de 2 ou 4.5 mol%, elle est interprétée comme la déformation des sites, au départ des octaèdres étirés (Yahn-Teller), qui deviennent de symétrie rhombique [Noh et Le Shim, 2017; Sreekanth Chakradhar *et al.*, 1998]. Ils ne cherchent pas à réaliser de dosage grâce à la RPE.

Cependant, une autre explication pour cette déformation est utilisée dans la littérature. En dessous de 5 ou 10 mol% de CuO (selon les articles), les spectres sont représentatifs de Cu^{2+} isolés localisés au sein d'un octaèdre étiré. A plus fortes concentrations, des interactions

dipolaires magnétiques entre les ions cuivre s'ajoutent. Les spectres peuvent être modélisés par la somme de ces deux contributions [Andronenko *et al.*, 2004; Ardelean *et al.*, 2008; Ardelean et Cozar, 1996; Ciorcas *et al.*, 2001; Dehelean, 2015]. Au dessus de 15-20 mol%, le type d'interaction est plutôt l'interaction de super-échange magnétique, c'est à dire le couplage des spins en configuration antiparallèle. Les spins ainsi couplés ne sont plus actifs en RPE. Les interactions dipolaires varient selon $\frac{1}{r^3}$ avec r la distance entre deux ions [Bertrand, 2010]. Selon Ciorcas *et al.* [Ciorcas *et al.*, 2001], cela révèle la formation de cluster d'ions cuivre, c'est à dire que des octaèdres partageraient des arêtes ou des faces, sans forcément se déformer. La baisse d'intensité et la déformation des spectres RPE peut donc être interprétée comme la formation de clusters d'ions cuivre. Les spectres RPE ne montrent donc sans doute pas ici un changement du redox du cuivre.

La tendance à former des clusters dépend de la composition du verre. Dans les articles cités, des verres Borates, Phosphate, Tellure et silicates sont principalement étudiés, avec des décalages dans les concentrations où apparaissent ces effets sur la RPE. Par exemple, Ciorcas *et al.* [Ciorcas *et al.*, 2001] mentionne que l'ajout de bore permet d'ajouter d'avantage de cuivre avant de voir la déformation de la RPE, car le bore empêche en partie les clusters de se former. Möncke *et al.* [Möncke et Ehrt, 2021] décrit également que certaines compositions peuvent causer d'avantage de clustering du cuivre, à cause de la liaison préférentielle avec certains composants du verre (notamment le bore), sans pour autant qu'il y ait de séparation de phase. Cela cause l'apparition des IVCT à des concentrations de cuivre très différentes selon que des clusters se forment ou non.

3.4.4 Equilibre redox du cuivre étudié par XANES

Puisque les dosages par la spectroscopie RPE sont mis en doute par des possibles interactions entre les spins, il est nécessaire d'avoir recours à une autre technique pour évaluer comment l'ajout de cuivre impacte son état d'oxydation. On utilise les spectroscopies XANES au seuil K (Figures 3.20) et au seuil L_3 (Figures 3.19 et 3.22) du cuivre pour cela.

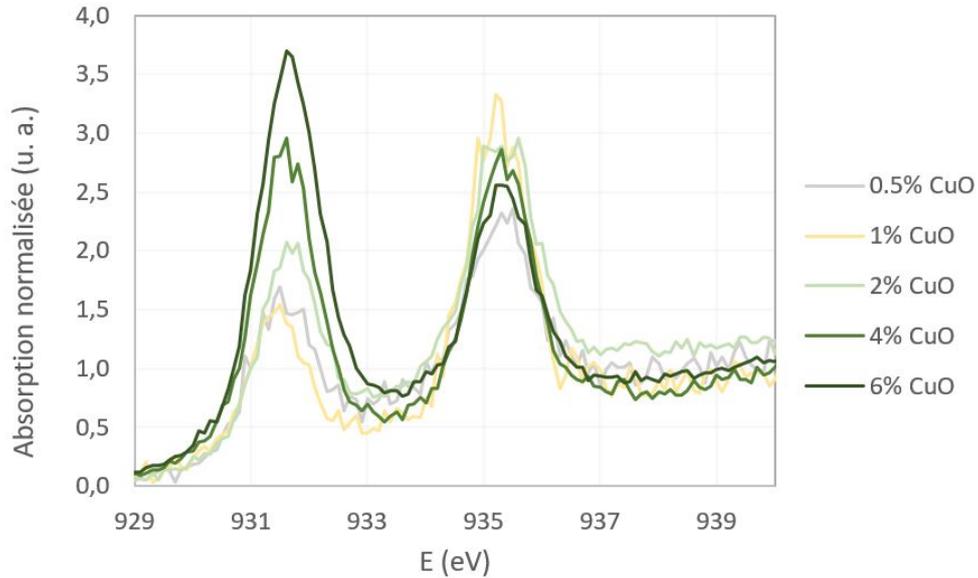


FIGURE 3.19 Spectres XANES au seuil L3 du cuivre des verres de la série SiAl.

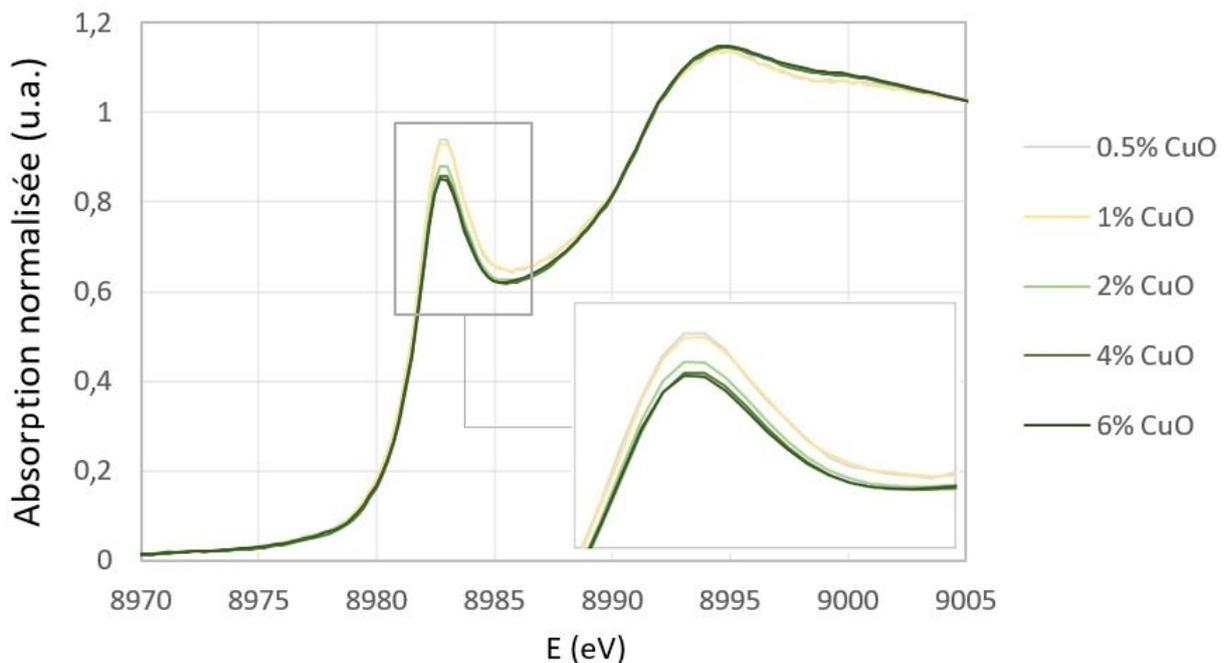
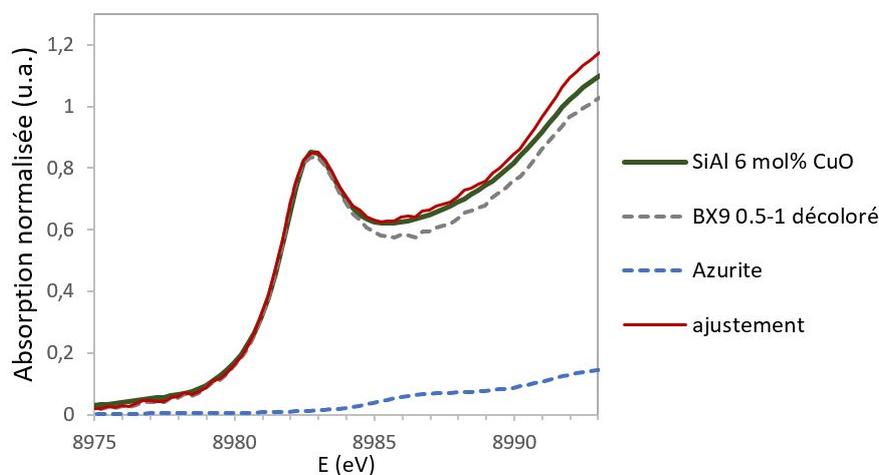


FIGURE 3.20 Spectres XANES au seuil K du cuivre des verres de la série SiAl.

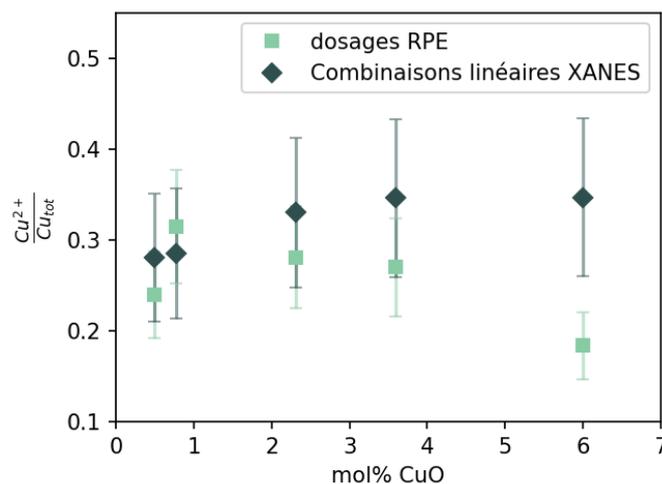
Pour la série SiAl-xCuO, et contrairement au dosage RPE, les comparaisons entre spectres XANES montrent que l'ajout de cuivre a tendance à oxyder ce dernier et non le réduire : pour le seuil L₃ (Fig. 3.19), le pic à 931.6 eV associé au Cu²⁺ augmente avec l'ajout de cuivre, et pour le seuil K (Fig. 3.20), le pic à 8983 eV associé au Cu⁺ descend.

Pour comparer ces résultats aux dosages RPE de la partie 3.4.3, une évaluation du rapport redox est obtenue à partir des spectres XANES au seuil K du cuivre. Pour cela, un ajustement par combinaison linéaire de spectres de références est réalisé sur le logiciel *Athena* entre

8960 et 9080 eV. Les composés de références utilisés sont l'azurite $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ et le verre de la série BX9 Cu-Sn 0.5-1 (partie décolorée). En effet, l'azurite ne contient que des ions Cu^{2+} , tandis que le BX9 0.5-1 est le verre qui contient le plus d'ions Cu^+ . Son rapport redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{tot}} = 0.255$ a été mesuré par RPE précédemment (Fig 3.6b). Comme il est peu concentré en cuivre, la mesure RPE n'est pas concernée par les interactions entre ions. La Figure 3.21a montre un exemple d'un résultat d'ajustement. Le pic de préseuil et le seuil du signal ajusté correspond bien au signal expérimental. L'évaluation du redox est semi-quantitative. Un score d'ajustement R définit comme $R = \frac{\Sigma(\text{experimental} - \text{ajuste})^2}{\Sigma(\text{experimental})^2}$ permet d'évaluer la qualité de l'ajustement. Ici, R reste entre 0.011 et 0.013, alors que des scores plus bas décrivent de meilleurs ajustements.



(a) Exemple d'ajustement des spectres XANES au seuil K-Cu avec comme référence le BX9 0.5-1 décoloré, qui permet d'ajuster le pic de préseuil dû aux Cu^+ et l'azurite qui sert de référence pour les ions Cu^{2+} .



(b) Comparaison des rapports redox trouvés par le dosage RPE et les combinaisons linéaires de spectres XANES au seuil K-Cu pour les verres de la série SiAl-xCuO.

FIGURE 3.21 Résultats des dosages semi-quantitatifs obtenus par ajustement des spectres XANES sur les verres SiAl-xCuO.

Les rapports redox calculés à partir des ajustements sont reportés sur la Figure 3.21b. A basse concentration de cuivre, les valeurs obtenues sont les mêmes que celles des dosages RPE. Cela permet de valider la méthode des combinaisons linéaires. A partir de 2 mol% de cuivre en revanche, les dosages redox par RPE et à partir des spectres XANES s'éloignent, puisqu'une oxydation légère est mesurée en XANES, là où la RPE suggérait une réduction des ions Cu^{2+} .

Pour les verres de la série Pb-Cu (sans Pb), les spectres XANES au seuil L_3 du cuivre (Fig 3.22) montrent des verres fortement oxydés, ce qui contredit à nouveau les dosages redox en RPE. Les synthèses des autres verres de la série ont été faites après les mesures au synchrotron, donc les données XANES ne sont pas disponibles. Il est à noter que pour les verres les plus concentrés en cuivre, le spectre XANES est probablement déformé par l'effet d'auto-absorption à cause du mode de détection en fluorescence. Il s'agit de la re-absorption par le cuivre du photon X émis après l'absorption du rayonnement synchrotron, qui n'est alors pas détecté. Cela réduit l'intensité des pics. Une correction numérique d'auto-absorption a été essayée sur le logiciel *Athena*, sans succès. On a quand même un rapport des pics très déplacé vers Cu^{2+} dans les deux verre PbCu, donc cela contredit le dosage RPE.

Les spectres XANES permettent donc d'affirmer que les dosages réalisés en RPE sont erronés dans le cas de concentrations de cuivre dépassant 2 mol% environ. Pour la série SiAl, la spectroscopie XANES montre que l'ajout de cuivre déplace légèrement l'équilibre redox vers Cu^{2+} .

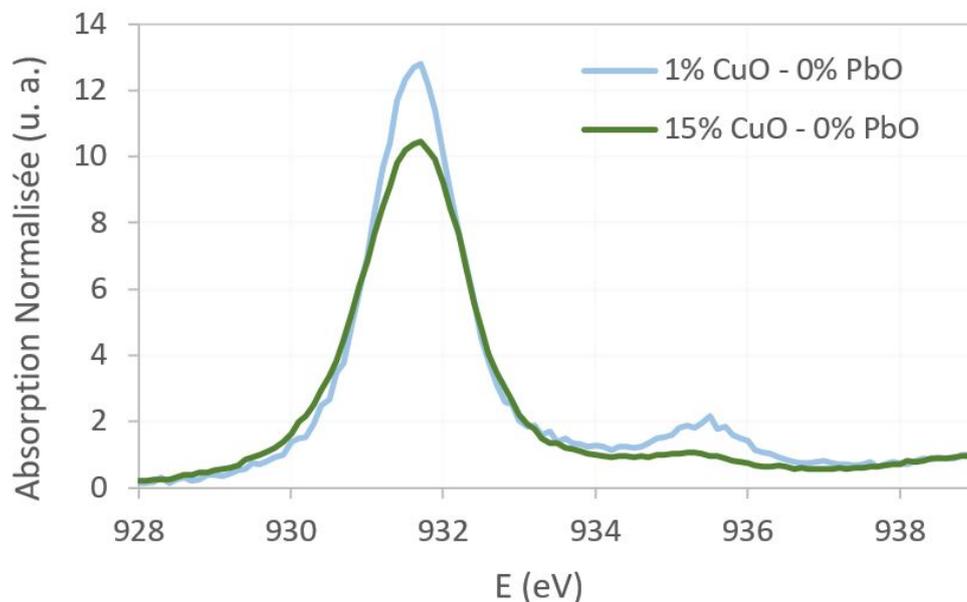


FIGURE 3.22 Spectres XANES au seuil L_3 du cuivre de deux verres de la série Pb-Cu.

3.5 Influence de l'ajout de plomb

3.5.1 Equilibre redox du cuivre

La dernière caractéristique des compositions qui a été étudiée est l'influence du plomb sur le redox du cuivre et les colorations des verres. L'évaluation de l'état d'oxydation du cuivre par RPE est présenté en Figure 3.23. Comme les spectres RPE à forte concentration en cuivre produisent des dosages redox erronés, je ne présente que les dosages pour une faible concentration de cuivre, 1 mol% CuO. Les spectres sont de la forme de spectres de Cu^{2+} isolés, dans un octaèdre allongé.

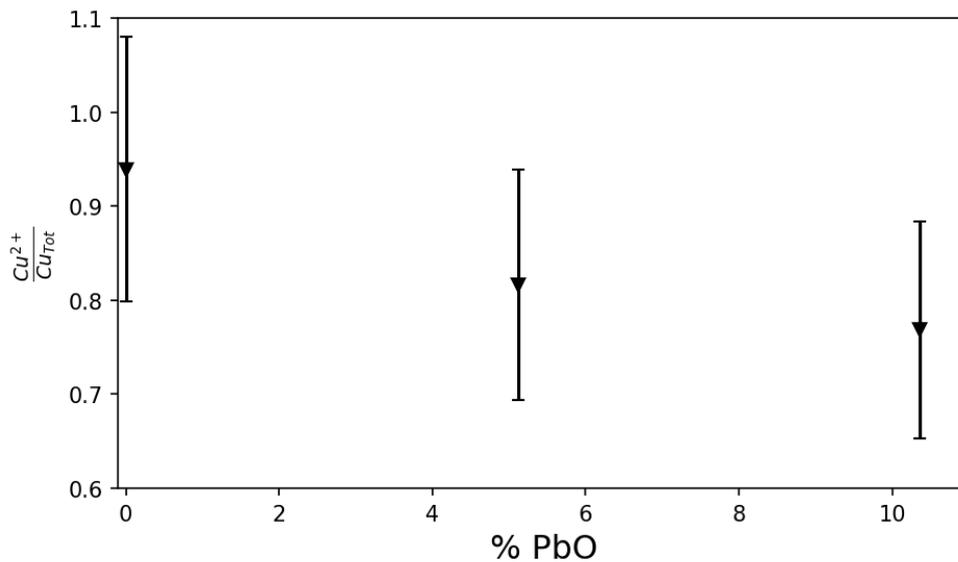


FIGURE 3.23 Dosage redox par RPE en fonction de la concentration en plomb avec 1 mol% de CuO, pour des verres de la série Pb-Cu.

Le dosage RPE montre que les variations de redox sont assez petites par rapport à l'ajout important de plomb. Il y a une tendance qui se dessine penchant vers la réduction des Cu^{2+} avec l'ajout de plomb, mais ce n'est pas certain au vu des importantes barres d'erreur. L'évolution des spectres XANES au seuil K (Fig. 3.24) entre les compositions à 1 mol% CuO, avec et sans plomb, confirme cependant cette tendance. En revanche, quand le cuivre est ajouté en excès par rapport au plomb (15 mol% CuO), les spectres XANES avec et sans plomb sont identiques. Cela pourrait indiquer qu'à faible concentration de cuivre, un ajout important de plomb a un effet légèrement réducteur sur le cuivre, mais cet effet n'est plus à considérer avec le cuivre très concentré. Au seuil K du cuivre (Fig. 3.25), la composition la plus concentrée en plomb et en cuivre présente un spectre caractéristique des verres très oxydés : il ne présente aucune bande associée à Cu^+ à 8983 eV. Cela confirme qu'à haute teneur en cuivre, ce dernier n'est plus réduit pas le plomb.

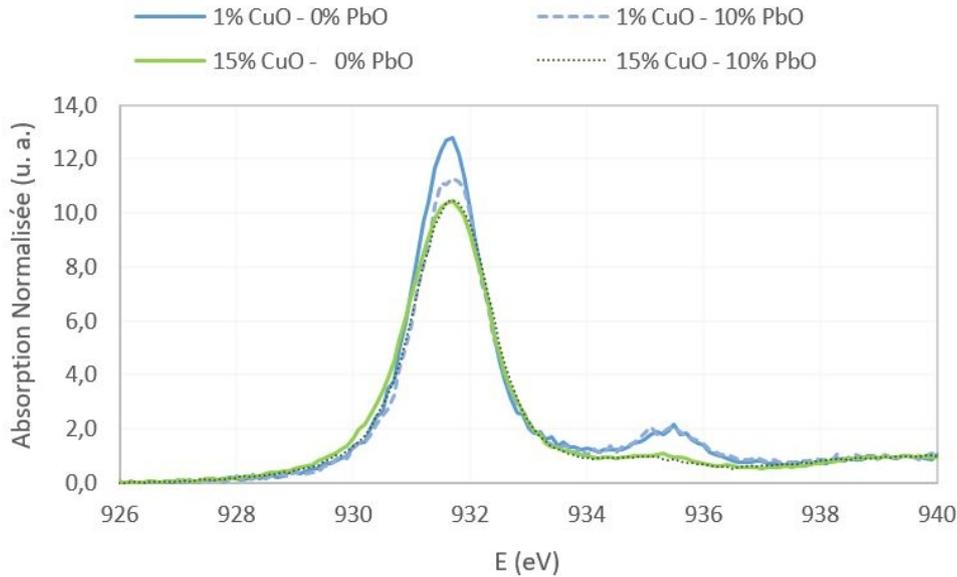


FIGURE 3.24 Spectres XANES au seuil L_3 du cuivre de quelques verres de la série Pb-Cu.

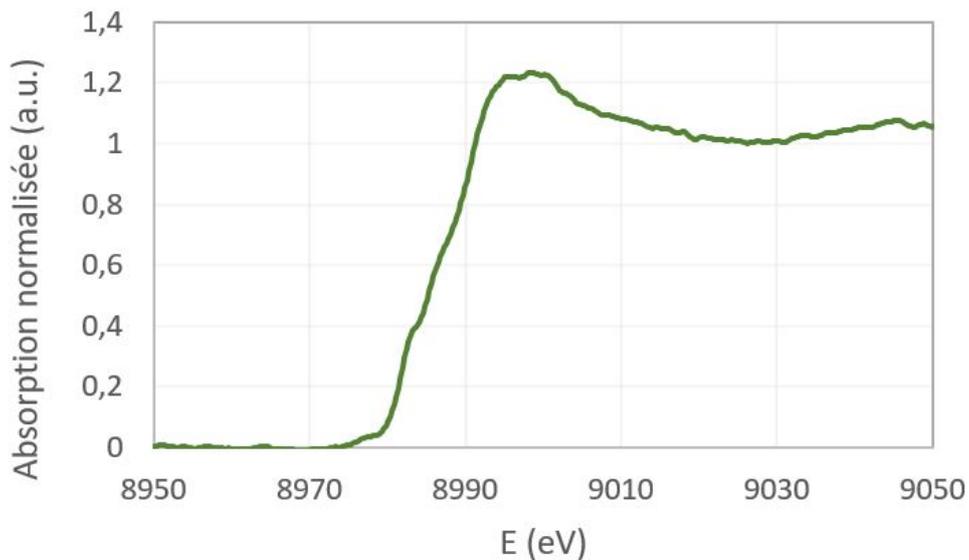


FIGURE 3.25 Spectres XANES au seuil K du cuivre du verre de la série Pb-Cu avec 15 mol%CuO et 10 mol%PbO

3.5.2 Effet de l'ajout de plomb sur le spectre optique

Les spectres optiques des verres de la série Pb-Cu sont montrés sur la Figure 3.26. Ils sont mesurés par réflexion sur poudre, car les verres les plus concentrés en cuivre sont trop absorbants, et sont normalisés par la concentration totale de cuivre mesurée par EPMA. On retrouve le front UV déplacé vers les petites énergies lors de l'ajout de cuivre, comme dans la partie précédente (Partie 3.4.1), mais on voit également que l'ajout de plomb exacerbe ce décalage,

pour une concentration de cuivre donnée. Cela est valable pour toutes les concentrations de cuivre de la série, de 1 à 15 mol%. On a vu qu'avec de hautes concentrations de cuivre, son état d'oxydation n'était pas modifié par le plomb. Le décalage de la bande UV n'est donc pas lié à une variation du redox. Une explication possible est que le plomb favorise la formation de cluster et permet donc des IVCT plus importantes pour une même concentration de cuivre. C'est l'hypothèse de Moncke *et al.* ainsi que Ciorcas *et al.* pour expliquer l'apparition plus ou moins grande d'IVCT selon les compositions vitreuses [Ciorcas *et al.*, 2001; Möncke et Ehrt, 2021]. Majerus *et al.* [Majérus *et al.*, 2022] expliquent d'un autre côté que la bande de transfert de charge dans l'UV est fortement déplacé vers le visible lorsque un silicate sodique est remplacé par un silicate de plomb. Cela est expliqué par l'élévation en énergie des niveaux donneurs des ligands O(2p), à cause du recouvrement antiliant des orbitales des oxygènes entourant les ions cuivre, et des orbitales du plomb. Ce déplacement des transferts de charge O-Cu vers le visibles est peut-être ce qui cause le déplacement du front UV avec l'augmentation de la proportion de plomb, dans la figure 3.26.

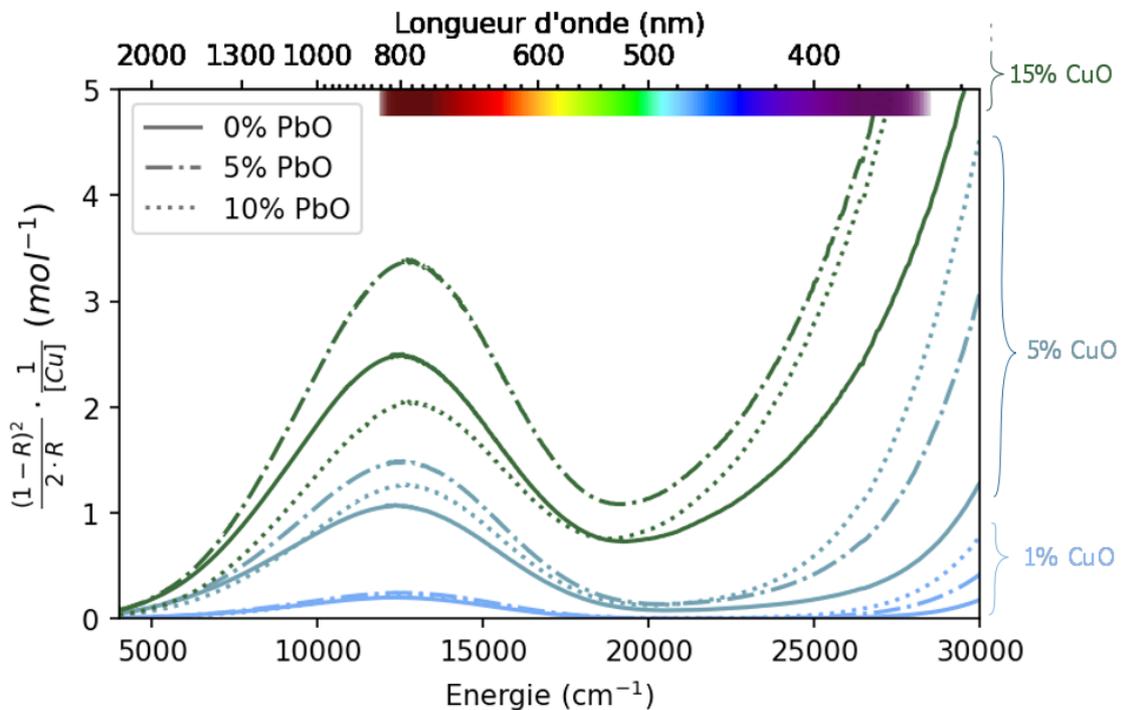


FIGURE 3.26 Spectres d'absorption optique en réflexion sur poudre des verres de la série Pb-Cu

3.6 Discussion et conclusion du chapitre

Le rôle de l'étain, introduit dans le verre sous forme **SnO (degré d'oxydation II)**, est celui **d'agent réducteur pour les ions Cu^{2+} lors de fusions sous air**. En effet, on montre que l'ajout d'étain s'accompagne de la diminution de la concentration de Cu^{2+} et de l'augmentation de celle de Cu^+ . Ainsi, il y a d'avantage de Cu^{2+} réduit en Cu^+ que de Cu^+ réduit en Cu^0 : la réaction de réduction majoritaire ici est donc $2\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \longrightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{Sn}^{4+}$.

La stœchiométrie nécessaire pour la réduction du cuivre n'est pas celle prévue par cette réaction cependant, puisque la réduction nécessite d'avantage d'étain ajouté. D'autre part, quelle que soit la quantité de cuivre réduit obtenu, l'état d'oxydation majoritaire de l'étain dans les verres est Sn^{4+} . Cela montre que **le reste de l'étain est oxydé par les oxygènes disponibles dans le verre et par l'oxygène présent dans l'atmosphère de fusion**.

D'un point de vue méthodologique, les analyses présentées dans ce chapitre permettent de mettre en lumière une limitation de la technique RPE pour l'évaluation de l'état d'oxydation du cuivre. En effet, les interactions dipolaires magnétiques et les couplages antiferromagnétiques (super-échange magnétique, c'est à dire couplage des cations deuxième voisins à travers un anion non magnétique) peuvent déformer et diminuer l'intensité du spectre RPE lorsque les concentrations de cuivre augmentent, sans doute en raison de la **formation de clusters de Cu**. Alternativement, dès que l'on dépasse quelques mol% de CuO , on peut utiliser les spectres XANES pour évaluer le redox de manière semi-quantitative.

La spectroscopie XANES à deux seuils différents montre ainsi que l'ajout de fortes proportions de cuivre dans les aluminosilicates a tendance à **déplacer l'équilibre redox vers Cu^{2+}** .

Les verres contenant des proportions de cuivre au dessus de 2 mol% présentent une forte déformation du spectre d'absorption optique au niveau de la bande UV, qui est moins abrupte et donc plus intense dans le violet/bleu. Cela change la teinte des verres, qui apparaissent vert-brun foncé. Cette déformation n'est pas corrélée avec une réduction du cuivre donc cette bande large ne correspond pas à de l'absorption par Cu^+ , qui se produit, de plus, à plus haute énergie. La concentration et la tendance à former ou non des **clusters de cuivre** peut-être à l'origine de cette bande d'absorption large.

En effet, il peut s'agir d'un **transfert de charge d'intervallence** ou IVCT (Cu^+ vers Cu^{2+}), proportionnel à la concentration de paires d'ions de valence différentes qui sont suffisamment proches. La forme du front UV liée à cette bande large ressemble, notamment, à celle mesurée par Galois *et al.* [Galois et Calas, 2021] pour les obsidiennes. Dans ces verres naturels, une bande d'absorption large entre 14 000 et 22 000 cm^{-1} a pu être assignée par la spectroscopie d'absorption optique à froid à des IVCT Fe^{2+} - Fe^{3+} ou Fe^{2+} - Ti^{4+} .

Ces transitions sont rendues possibles par la structuration du fer dans des clusters, c'est à dire des nano-domaines se rapprochant d'une cristallisation de magnétite. Une autre hypothèse est la **diffusion de la lumière par des nano-cluster de cuivre Cu^{2+}** . En effet, la forme de cette bande s'apparente fortement à celle mesurée et reproduite par la simulation avec la théorie de Mie par Pérez-Robles *et al.* [Pérez-Robles *et al.*, 1999] avec des nano-paticules de CuO (30 nm). Des simulations numériques similaires pourraient permettre de déterminer quelle taille et quelle structure de cluster pourraient reproduire avec la théorie de Mie la forme du front UV de nos verres les plus concentrés en cuivre. La pertinence de cette hypothèse serait alors mieux évaluée.

Le cuivre est **légèrement réduit en ajoutant un excès de plomb** par rapport au cuivre. Cet effet étant très limité, on peut conclure que les changements du redox pour la fabrication de rouge au cuivre se font par d'autres procédés. L'ajout de plomb à certaines recettes de rouge au cuivre a donc un autre objectif que le contrôle du redox du cuivre.

PARTIE B

CRISTALLISATION DU CUIVRE EN RÉDUCTION

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au déroulé des réactions redox et de la cristallisation pendant les différentes étapes des synthèses de verres rouges au cuivre. Cette partie est constituée de deux chapitres :

Le chapitre 4 se penche sur le chemin de synthèse sous air où la réduction du cuivre est apportée par l'ajout d'étain et la coloration est développée avec un striking proche de la température de transition vitreuse. Les degrés d'oxydation du cuivre et de l'étain sont étudiés au cours de l'étape de striking par spectroscopie d'absorption des rayons-X. L'observation au MEB des verres avec différents striking permet d'autre part d'évaluer les processus de cristallisation qui ont lieu pendant cette étape.

Dans le chapitre 5, ce sont les synthèses utilisant une atmosphère réductrice lors du traitement thermique qui sont considérées. Les cinétiques d'interaction entre des verres initialement oxydés et une atmosphère de fusion ou de recuit réductrice sont évaluées grâce au suivi des spectres d'absorption des rayons-X au seuil K du cuivre. Notamment, la possibilité d'obtenir des cristaux de cuivre dans le verre fondu, la cinétique de la cristallisation pendant un recuit ou bien dans le verre fondu, et les conditions pour la cristallisation de cuprite sont recherchées.

Chapitre 4

Striking des verres réduits par l'étain

4.1 Introduction

Dans les synthèses faites entièrement sous air, la coloration est développée après la fusion lors du striking, durant lequel le verre est maintenu à une température avoisinant la température de transition vitreuse T_g (entre 50 °C en-dessous de T_g à 100 °C au-dessus environ). Le but de ce chapitre est d'étudier la spéciation du cuivre et sa cristallisation au cours de cette étape, conjointement avec la spéciation de l'étain. En effet, s'il est à présent déterminé que l'étain a effectivement un effet réducteur sur le cuivre au cours de la fusion, les évolutions de redox du cuivre et de l'étain au cours de l'étape de striking sont encore mal caractérisées. D'autre part, le striking est l'étape de cristallisation des nano-particules. Peu d'études se penchent sur la cinétique de cette cristallisation, qui peut pourtant aider à comprendre et prévoir comment maîtriser le résultat coloré obtenu.

Il arrive de voir des inhomogénéités de couleur dans les verres rouges au cuivre (par exemple [Bring *et al.*, 2006] voir Fig 1.5a), même si ce n'est pas systématique. C'est une problématique qui a été rencontrée au cours de la thèse, et qui est également abordé dans ce chapitre. En particulier, les résultats montrés ici permettent d'interroger l'origine de ces inhomogénéités en lien avec de possibles interactions avec l'atmosphère de fusion.

4.2 Description des échantillons

4.2.1 B 0.2-2 : un silicate alcalin avec 0.2 mol% Cu_2O et 2 mol% SnO

verre initial

La composition de base choisie pour l'étude de l'étape de striking est tirée de la thèse de T. Bring [Bring *et al.*, 2006], qui s'est également intéressé à la cinétique de coloration et à la spéciation du cuivre. Ainsi, on garde approximativement les mêmes températures de transition vitreuse, et les cinétiques de coloration pourront être comparées. Une différence majeure

avec l'étude de Bring réside dans les concentrations de cuivre et d'étain qui sont ajoutées. En effet, la plupart des recettes de rouge au cuivre utilisent des concentrations autour de 0.25 à 1 mol% CuO, alors que Bring utilise jusqu'à 10 fois moins de cuivre. Nous avons voulu nous rapprocher des cas le plus souvent rencontrés, c'est pourquoi la concentration de cuivre visée est fixée à 0.4 mol% CuO (soit 0.2 mol% Cu₂O). Avec 1 mol% SnO, le verre restait bleuté et au striking aucun rouge n'apparaissait. Les striking permettaient la coloration en rouge à partir de 2 mol% SnO, c'est donc la concentration d'étain qui a été retenue. L'étain est ajouté sous la forme SnO, et le cuivre sous la forme Cu₂O afin de faciliter la formation de Cu⁰. En effet, on montre dans l'annexe A que la réduction est plus complète avec l'ajout de Cu₂O pour une même quantité d'étain : le Cu²⁺ n'est plus visible en spectroscopie d'absorption optique, alors qu'avec l'utilisation de CuO, du Cu²⁺ résiduel est détecté.

La fusion est réalisée à 1420 °C pendant 2h. Le résultat est un verre incolore et sans bulles. La composition analysée par EPMA est donnée dans le Tableau 4.1. La composition contient une petite quantité de bore (0.88 mol% de B₂O₃ visé), qui n'a pas pu être analysé car l'élément est trop léger pour être détecté en EPMA. D'autre part pour de faibles concentrations, déterminer la concentration de bore par différence entre 100% et le total des pourcentages d'oxydes détectés n'est pas pertinent. La température de transition vitreuse T_g passe de 561.8 °C pour le verre sans cuivre ni étain à 581 °C pour le verre dopé.

	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CuO	SnO
nominal	69.92	10,66	10,27	5,87	0	0,88	0,4	2
mesuré	70,3(2)	10,9(1)	10,4(2)	5,78(9)	0,24(1)	-	0,33(9)	2,0(1)

TABLEAU 4.1 Composition en mol% nominale et mesurée par EPMA du verre B 0.2-2. Le cuivre est introduit sous forme Cu₂O. La concentration de Bore n'a pas pu être mesurée par EPMA car l'élément est trop léger. Les concentrations des autres éléments sont donc légèrement sur-évaluées.

Striking sous air

Des premiers test de striking sont réalisés sur ce verre dopé. Ils sont placés dans des coupelles et alumine et disposés dans un four électrique. Les résistances sont protégées par des réfractaires, ce qui permet une meilleure homogénéité de température. La température du four est contrôlée par un thermocouple interne à partir d'une mesure au fond du four, mais est également mesurée par un thermocouple supplémentaire qui mesure la température juste au dessus des échantillons. Ainsi, la température de consigne est adaptée, selon une calibration réalisée préalablement, pour obtenir la température visée au niveau des échantillons. Les températures de striking utilisées varient entre 550 et 680 °C.



FIGURE 4.1 Photo du four servant à réaliser les striking. Les morceaux de verre sont placés dans les coupelles d'alumine visibles sur la photo, en dessous du thermocouple de calibration. Le thermocouple interne au four est visible au fond à gauche.

Verres après striking, et deuxième fusion

Lors du striking il y a un développement de la couleur rouge dans le verre, avec un gradient allant de la surface de fonte au fond du creuset. Ce gradient de coloration est étudié et les résultats sont montrés en annexe C, mais il n'était pas souhaité. Ainsi, le verre est broyé pour le re-homogénéiser, la poudre est mélangée et refondue pendant 30 min à 1420 °C. Des photos des verres aux différentes étapes de la synthèse, et les résultats colorés obtenus au striking sont montrés en Figure 4.2. L'homogénéité est effectivement améliorée lors du striking, ce qui est visible en comparant par exemple les deux verres strikés 7h à 680°C (Fig 4.2). Des effets de stries et de tâches persistent en début de développement de la couleur, et un effet en surface de fonte, plus léger qu'avant la refonte, persiste également (Fig 4.2 striking à 616 et 689°C).

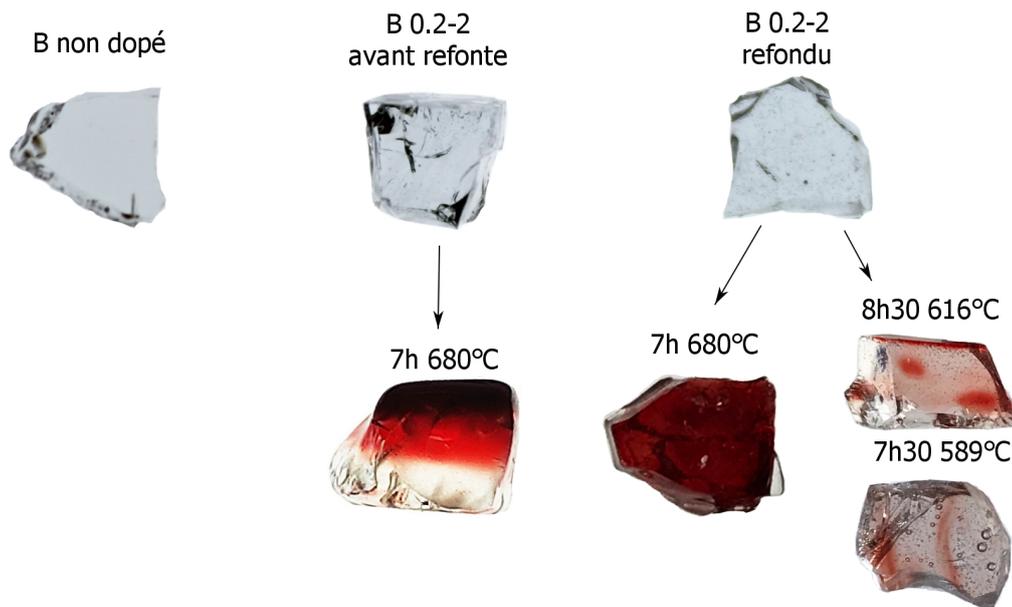


FIGURE 4.2 Photos des échantillons des différentes étapes de synthèse des verres B non dopé et B 0.2-2, avant et après la refonte servant à améliorer l'homogénéité de la couleur.

Les spectres RPE et d'absorption optique sont présentés en Figures 4.3 et 4.4 pour ces verres non dopés et dopés avant et après la refonte de 30 min. Ils sont normalisés par les paramètres de mesure comme expliqué dans les parties 2.4.1 et 2.5, mais pas par les concentrations de cuivre car une partie de l'absorption observée est due au fer présent en petites quantités dans l'échantillon : la normalisation par la concentration de cuivre ne serait pas pertinente. Le signal RPE n'est pas normalisé par le facteur de Landé g car il y a plusieurs résonances donc plusieurs g et la normalisation n'est pas pertinente là non plus.

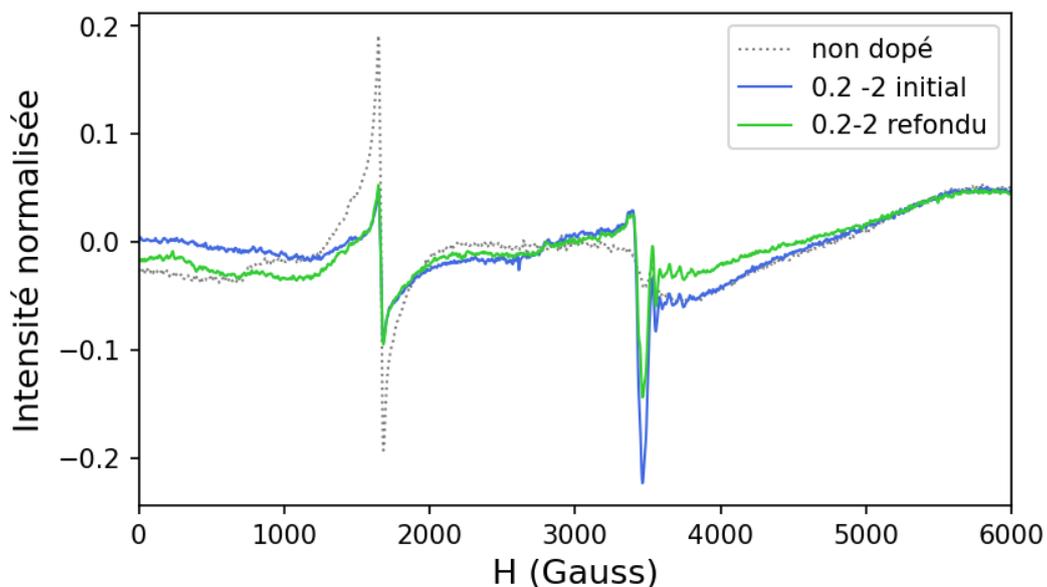


FIGURE 4.3 Spectres RPE normalisés par les paramètres de mesure du verre B non dopé et B 0.2-2 aux deux étapes de sa synthèse.

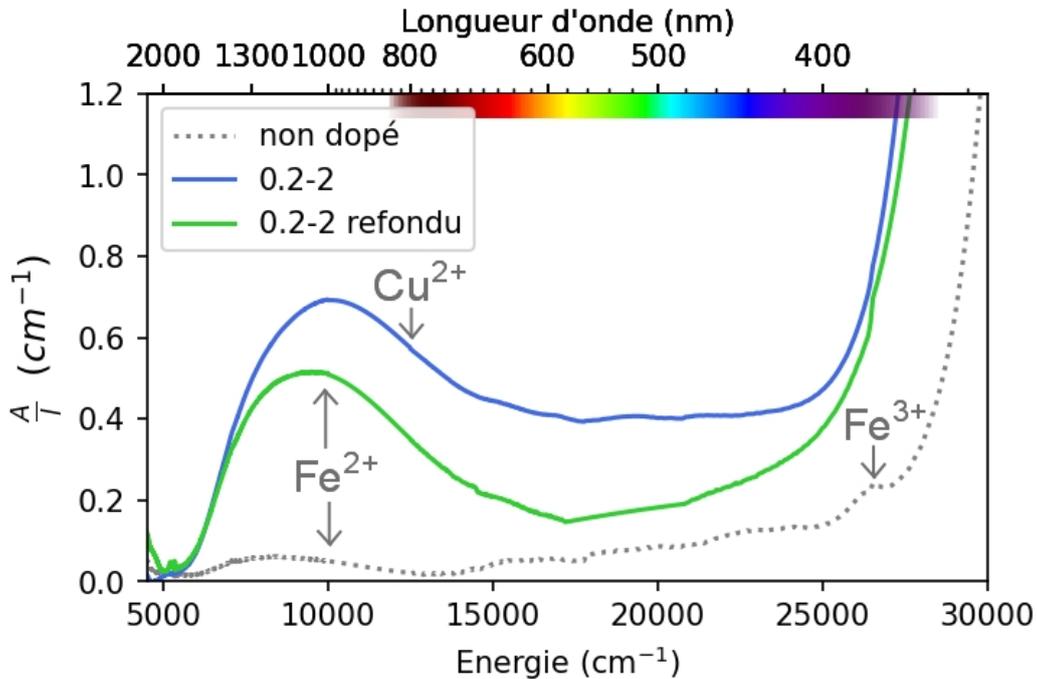


FIGURE 4.4 Spectres d'absorption optique normalisés par l'épaisseur du verre B non dopé et B 0.2-2 aux deux étapes de sa synthèse.

Le spectre RPE (Fig. 4.3) du verre sans cuivre et sans étain (B non dopé) montre le signal attendu pour les ions Fe^{3+} dilués, présentant les caractéristiques à 1600 G et 3400 G décrites par Vercamer *et al.* [Vercamer *et al.*, 2015]. La très faible intensité du signal indique qu'il s'agit d'une concentration minimale, mais une quantification plus précise est délicate.

Lors de l'ajout de l'étain et du cuivre, on constate une diminution de l'intensité de signal lié aux Fe^{3+} : ces ions sont sans doute réduits en Fe^{2+} à cause de l'ajout de l'étain ($2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$), et deviennent invisibles en RPE. Le signal caractéristique des ions Cu^{2+} , très faible également, se superpose à celui du fer à 3400 G, et ne présente pas de différence notable entre le verre B 0.2-2 à l'issue de la première fusion et le même verre refondu pendant 30 min.

Les spectres d'absorption optique de ces mêmes verres (Fig. 4.4) montrent également la présence de fer dès la préparation du verre B non dopé. Le fond d'absorption large sur ces trois échantillons, très visible entre 17000 cm^{-1} et 25000 cm^{-1} , est dû à la diffusion par de petites bulles et la réflexion sur les surfaces des lames à faces parallèles, qui ne sont plus négligeables devant l'absorption due à l'échantillon dans le cas de verres incolores.

Lors de l'ajout du cuivre et de l'étain, le front UV est déplacé vers les grandes longueurs d'ondes, ce qui est expliqué par l'apparition de transferts de charge oxygène-métal (avec Cu et Sn), qui correspondent à des absorptions très intenses (voir partie 1.5.2). Les degrés d'oxydation observés pour le fer sont différents selon que l'étain et le cuivre sont ajoutés ou non. On observe en effet un pic lié aux transitions d-d de Fe^{3+} à 26300 cm^{-1} pour le verre non dopé, qui disparaît en présence de Cu et Sn au profit du pic large centré à 10000 cm^{-1} lié

aux transitions d-d de Fe^{2+} [Vercamer *et al.*, 2015]. Une absorption due aux ions Cu^{2+} (centrée vers 12500 cm^{-1}) semble s'ajouter à celle du fer pour former ce pic large. À part le fond de diffusion/réflexion, le spectre d'absorption optique n'est pas modifié par la deuxième fusion.

Les signaux RPE et les pics d'absorption optique du fer étant présents avant l'ajout du cuivre et de l'étain, cela permet d'affirmer qu'il ne s'agit pas d'une pollution amenée lors du dopage : le fer provient des impuretés déjà présentes dans les matières premières utilisées, probablement SiO_2 . On évalue à partir de la hauteur approximative des pics d'absorption optique pour ces trois échantillons, et à partir des concentrations mesurées par Vercamer *et al.* la concentrations en fer de ces trois verres incolores à $\approx 0.05 - 0.08$ poids% Fe_2O_3 . La similitude des spectres RPE et d'absorption optique avant et après la deuxième étape de fusion permet d'autre part de confirmer que cette étape n'a pas un effet majeur sur le redox du cuivre, et n'introduit pas de contamination de fer.

4.2.2 Cristal de Baccarat rouge au cuivre

L'étape de striking a également été étudiée sur un deuxième verre, très différent du premier puisqu'il s'agit d'un verre *cristal*, c'est à dire d'un verre riche en plomb. C'est un essai de laboratoire de la cristallerie Baccarat. La Figure 4.5 montre l'objet en forme de petit vase, sur lequel des morceaux sont prélevés, d'une part pour l'analyse, et d'autre part pour les broyer et refondre (environ 10 g) pendant 2 h à $1000\text{ }^\circ\text{C}$. La couleur rouge, très intense avant la refonte, disparaît complètement après fusion, et de nombreuses bulles restent dans ce verre maintenant incolore.

La température de transition vitreuse de ce verre est mesurée par DSC à $(485 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$. La composition mesurée par EPMA sur le verre rouge initial et sur le verre refondu est présentée dans le Tableau 4.2.



FIGURE 4.5 Essai de laboratoire réalisé par Baccarat pour la production de rouge au cuivre, et morceau de ce verre après avoir été refondu.

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	PbO	SnO
rouge	76(1)	4,8(1)	1,7(2)	7,7(2)	0,10(4)	8,9(3)	0,72(6)
refondu	75,9(5)	4,7(2)	1,8(1)	7,7(2)	0,08(2)	9,1(2)	0,60(8)

TABLEAU 4.2 Composition en mol% avant et après refonte de l'essai de laboratoire de Baccarat. Les éléments Fe, Cu, Zn, Sb et Ba ont également été analysés mais restent en dessous des limites de détections (0.11 mol% pour le cuivre).

La Figure 4.6 présente le spectre d'absorption optique du verre de Baccarat rouge initial. La forme caractéristique de l'absorption par la résonance plasmon des particules de cuivre métallique est observée, avec un pic de résonance peu marqué et la montée de l'absorbance aux petites longueurs d'ondes dues aux transitions interbandes du cuivre métallique. La position du maximum de la résonance est légèrement décalée à $18\,200\text{ cm}^{-1}$ au lieu de $17\,540\text{ cm}^{-1}$ prévu pour les très petites particules (quelques nm de diamètre)[Quaranta *et al.*, 2004]. Les plus grosses particules cependant décaleraient le pic vers des énergies plus petites et non plus élevées comme ici. C'est possible que le décalage soit lié à l'absorption des transitions interbandes, qu'il faudrait retirer pour proprement mesurer l'énergie du pic d'absorption du plasmon. Malgré tout, cette position de pic indique la coloration par des particules de diamètre petit (<50nm [Quaranta *et al.*, 2004]).

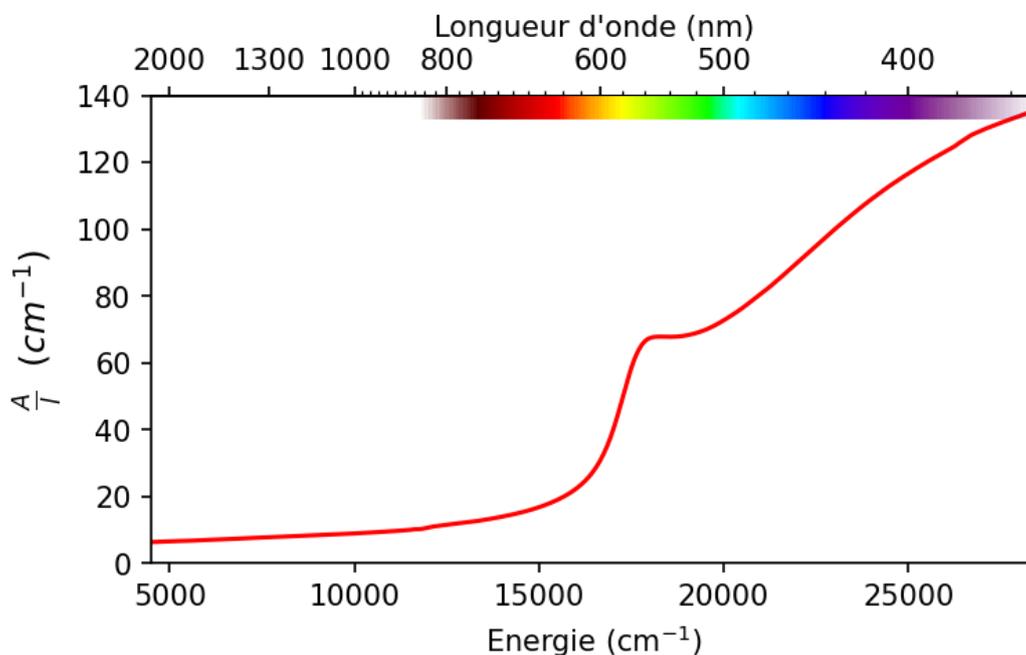


FIGURE 4.6 Spectre d'absorption optique normalisé par l'épaisseur du verre rouge de Baccarat.

4.3 Spéciation du cuivre et de l'étain pendant le striking

4.3.1 Évolution de la concentration de Cu^+

Les résultats présentés dans cette partie s'attachent à déterminer quelles modifications dans le redox du cuivre et de l'étain ont lieu pendant l'étape de striking. En effet, il n'est pas encore déterminé si la réduction du cuivre par l'étain se poursuit lors du striking ou si seule la cristallisation advient lors de cette étape. Certains auteurs, en outre, soutiennent que lors du striking, l'apparition du cuivre métallique serait dû à la dismutation du cuivre $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{(0)} + \text{Cu}^{2+}$ (voir partie 1.7.4). Déterminer les variations de concentration des différentes espèces du cuivre et de l'étain est donc utile à la meilleure compréhension de cette étape colorante.

Striking du verre B 0.2-2

La spectroscopie XANES au seuil K du cuivre nous informe sur son état d'oxydation. Afin de suivre celui-ci au cours du striking, deux approches se complètent : le suivi des spectres XANES à chaud pendant le recuit selon la méthode expliquée dans la partie 2.3.3, et l'enregistrement des spectres XANES à température ambiante sur des échantillons préalablement strikés à différentes durées. La température étudiée de 680 °C est choisie pour avoir des temps d'expérience raisonnables sur synchrotron. Dans le mini-four Linkam utilisé pour le suivi *in-situ*, la feuille de platine protégeant la surface du four induit un décalage en température. Le décalage est évalué préalablement à l'aide d'un thermocouple placé au contact de la feuille de platine et au contact de la surface de l'échantillon : pour avoir environ 680 °C au niveau de l'échantillon, une température de consigne de 760 °C est imposée. Les faibles concentrations de cuivre contraignent la mesure à être réalisée avec le mode de détections en fluorescence-X.

La Figure 4.7 montre les résultats du suivi *in-situ* du striking du verre B 0.2-2, mesurés pendant le striking. Les verres prennent une coloration rouge intense pendant l'expérience. La Figure 4.8 montre les spectres XANES enregistrés à température ambiante des échantillons préalablement strikés à 680 °C pendant des durées plus longues que les suivis *in-situ*.

La comparaison des mesures réalisées à température ambiante et au cours du chauffage montre que le pic de pré-seuil à 8983 eV dû aux ions Cu^+ est exacerbé par la température (recuit de 3min sur la Fig. 4.7 comparé au spectre avant striking de la Fig. 4.8). Ce sont donc les variations relatives d'intensité qui sont à retenir pour les mesures à chaud. Cette exacerbation du pic de Cu^+ peut-être due à la relaxation de la structure autour de Cu^+ lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse. En effet, dans les spectres XANES calculés par Zhang *et al.* [Zhang et McEwen, 2018], l'intensité de ce pic est modifié par l'angle formé avec les deux atomes liés à Cu^+ .

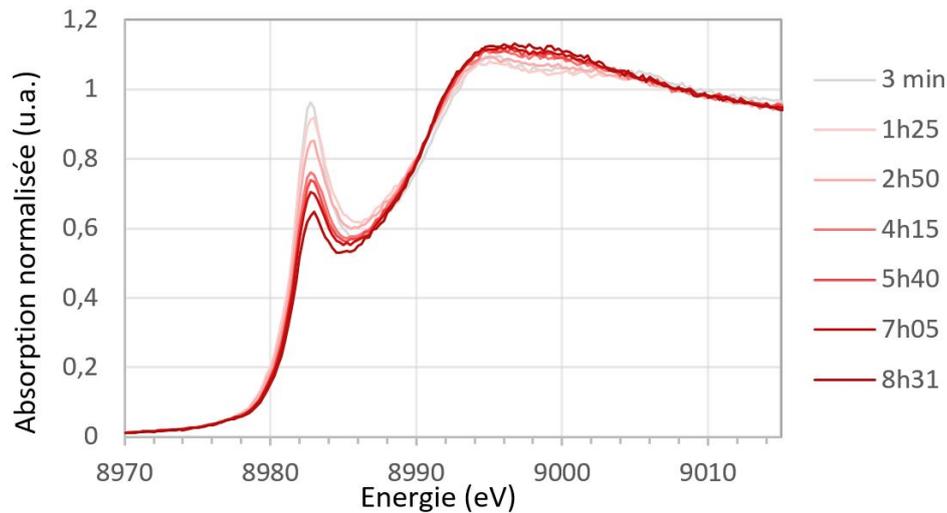


FIGURE 4.7 Spectres XANES au seuil K de Cu du verre B 0.2-2, mesurés au cours du striking dans le mini-four Linkam avec une température de consigne de 760 °C (soit environ 680 °C au niveau de l'échantillon).

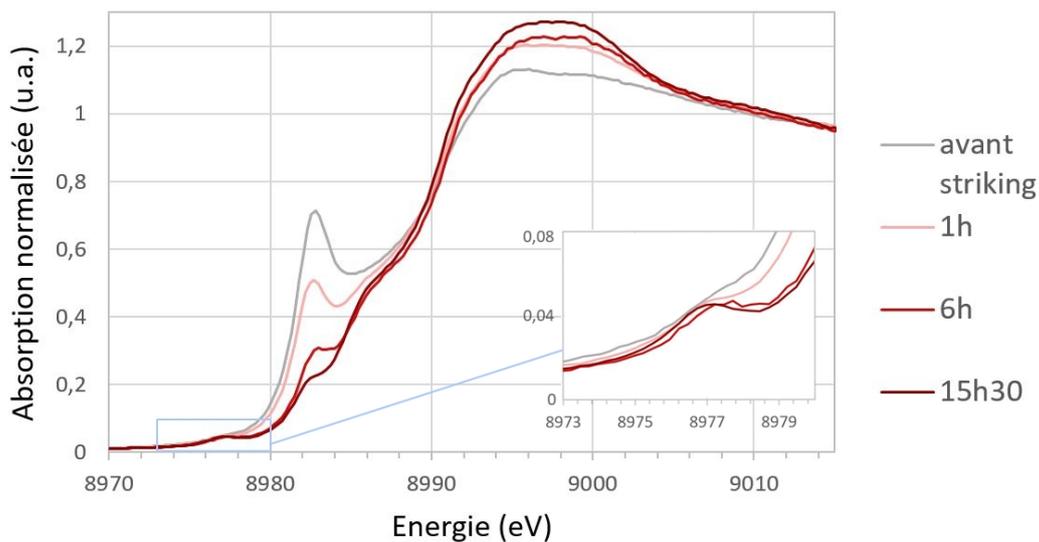


FIGURE 4.8 Spectres XANES au seuil K de Cu du verre B 0.2-2 avec plusieurs durées de recuit préalables *ex situ* à 680 °C.

On constate (Fig. 4.7) que le pic de pré-seuil à 8983 eV dû aux ions Cu^+ décroît au cours du striking. Alors que la coloration rouge intense apparaît, les caractéristiques du cuivre métallique (pic de pré-seuil à 8980 eV et première oscillation post-seuil à 9002.8 eV) n'apparaissent pas sur les spectres, ce qui est contre-intuitif. Le reste du spectre reste inchangé.

Les verres préalablement strikés permettent de voir l'évolution des spectres lorsque le striking est maintenu plus longtemps (Fig 4.8). L'intensité du pic de Cu^+ continue de décroître, jusqu'à quasiment disparaître. La raie principale à ≈ 8998 eV s'arrondit et un pic de pré-seuil à 8977 eV lié aux ions Cu^{2+} apparaît, révélant qu'une partie du cuivre est re-oxydé. Il est probable, étant donné que la partie analysée avec le mode de détection en fluorescence X est

plus sensible aux premiers μm sous la surface de l'échantillon, que cette re-oxydation n'ait lieu qu'en surface. Avec le calcul développé dans l'annexe B, on trouve que pour le verre B 0.2-2, 80% du signal XANES est donné par les rayons-X émis par fluorescence à moins de $45\ \mu\text{m}$ sous la surface.

Dans l'idée d'obtenir une évaluation semi-quantitative des concentrations en cuivre de différents états d'oxydation, des combinaisons linéaires du seuil des spectres sont testées, avec comme références la malachite (pour Cu^{2+}), le verre non striké (contenant principalement Cu^+) et le cuivre métallique massif. Cependant, les ajustements obtenus sont très mauvais, aussi bien avec les références prises deux à deux ou les trois ensemble. Cela peut être dû au fait que le spectre du cuivre métallique massif représente mal la forme créée par le cuivre cristallisé en nano-particules trop petites. Une autre raison peut être que la zone analysée proche de la surface contient trop peu de cuivre métallique cristallisé pour que celui-ci soit détecté : cela peut-être lié à l'oxydation de surface déjà évoquée.

Striking du *crystal* de Baccarat fondu

La Figure 4.9 montre les spectres XANES du verre de Baccarat initial rouge et décoloré par la fusion. Le verre initial rouge présente les caractéristique du spectre du cuivre métallique, mais également le pic lié aux ions Cu^+ . La décoloration par la fusion se traduit par la disparition du signal de cuivre métallique, mais également une baisse du pic de Cu^+ . La concentration de Cu^+ ou bien son environnement structural est donc modifié.

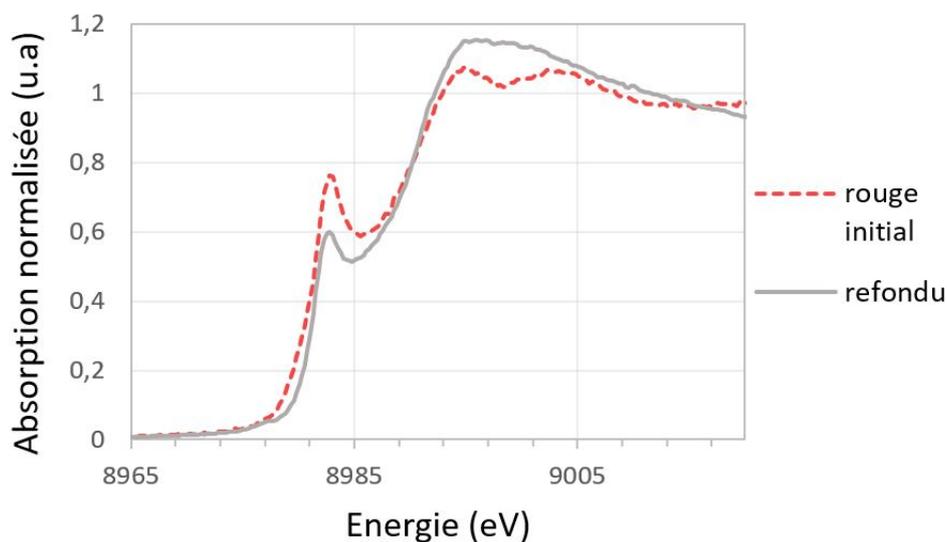


FIGURE 4.9 Spectres XANES au seuil K de Cu du verre de Baccarat rouge initial et après la refonte qui le décolore.

Le verre de Baccarat, qui a perdu sa couleur rouge lors de la fusion, la retrouve lors du striking à 520 °C, soit T_g+35 °C (Fig 4.10). Les durées avant coloration sont très courtes par rapport à celles observées l'échantillon de B 0.2-2 strikés à $T_g+35 = 616$ °C. Cet essai de re-striking après la décoloration par fusion montre qu'il peut y avoir, au moins partiellement, une cyclabilité de la cristallisation des nano-particules de cuivre.

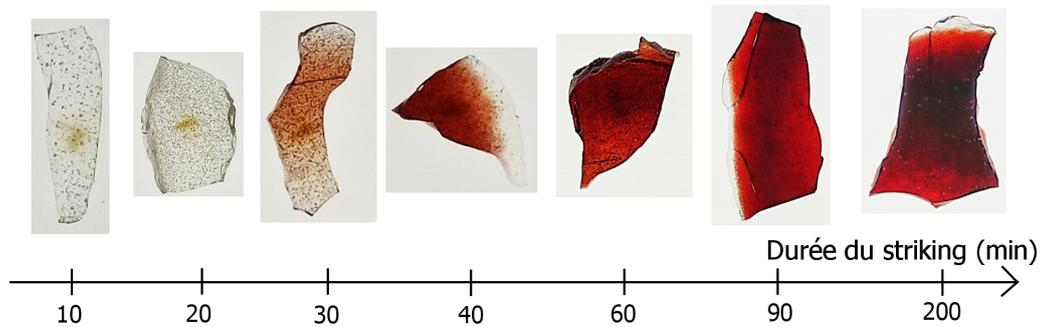


FIGURE 4.10 Colorations obtenues sur le verre de baccarat refondu lors du striking à 520 °C. Les parties brunes proviennent du faisceau de rayons-X utilisés pour la spectroscopie XANES.

La Figure 4.11 montre les spectres enregistrés à chaud au cours du striking. La température de consigne du four est fixée à 600 °C, ce qui correspond à une température approximative de 510 °C au niveau de l'échantillon, proche du striking à 520 °C montré dans la Figure 4.10. Au cours du striking, on observe à nouveau la baisse d'intensité du pic à 8983 eV indiquant la diminution de la concentration de Cu^+ . Aucune autre modification du spectre n'est constatée : les caractéristiques du spectre du cuivre métallique ne sont pas retrouvées, alors que le verre s'est coloré en rouge pendant le striking. Aucun pic de pré-seuil lié à Cu^{2+} (8977 eV) ne se distingue du bruit de la mesure. L'oxydation de la surface observée pour le striking du verre B 0.2-2 n'est donc pas constatée ici. A nouveau, l'absence des pics caractéristiques du cuivre métallique peut être lié à la petite taille des particules ou au fait qu'elles n'apparaissent pas dans les premiers μm sous la surface des morceaux strikés.

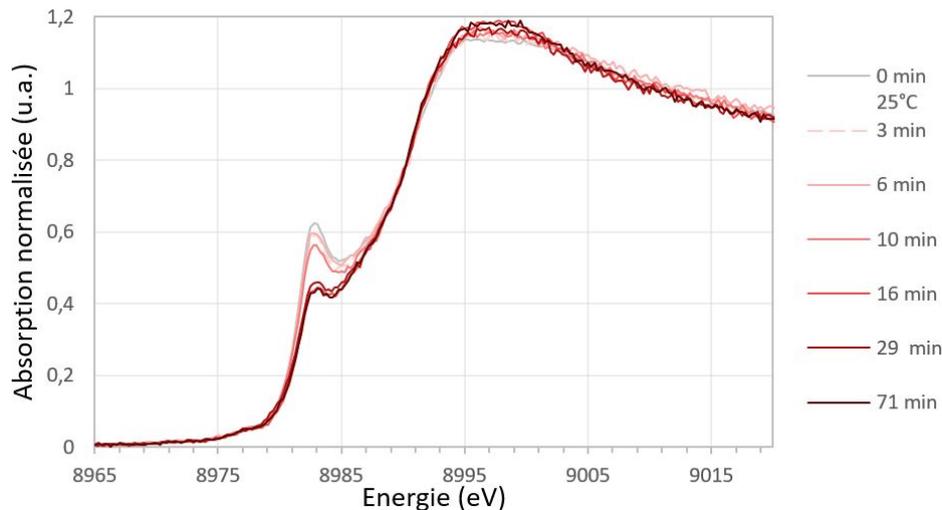


FIGURE 4.11 Spectres XANES au seuil K de Cu du verre de Baccarat, mesurés au cours du striking dans le mini-four Linkam avec une température de consigne de 600 °C (soit environ 510 °C au niveau de l'échantillon).

4.3.2 Évolution de la concentration de Cu^{2+}

La Figure 4.12 montre les spectres RPE des verre B 0.2-2 avant le striking et après un temps de striking modéré (4h) et très long (40h35), à 680 °C. On retrouve sur chacun de ces spectres le signal à 1600 G dû aux ions Fe^{3+} . Le signal à 3400 G est la superposition d'un signal faible également lié aux Fe^{3+} et de l'absorption des ions Cu^{2+} . Comme le signal lié au fer à 1600 G ne varie pas au cours du striking, l'augmentation de l'intensité RPE à 3400 G est uniquement liée aux ions Cu^{2+} . On constate donc qu'une partie du cuivre est re-oxydée en Cu^{2+} pendant le striking.

L'évaluation quantitative du rapport $\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}_{\text{tot}}}$ selon la méthode décrite dans la partie 2.5 permet de quantifier cette re-oxydation. Les rapports redox ainsi mesurés sont présentés dans le Tableau 4.3. Le signal du fer à 3400 G a été négligé dans cette quantification, c'est à dire qu'il est inclus dans la double intégration.

La forme des spectres RPE n'est pas celle attendue pour des octaèdres déformés par l'effet Yahn-Teller, mais ressemble au contraire aux déformations liées à des interactions entre ions, possiblement lié à la formation de clusters riches en cuivre au sein du verre. La structure hyperfine reste cependant visible, donc les interactions sont limitées. Avec cette forme de spectre, l'évaluation du rapport redox peut être légèrement sous-évaluée comme nous l'avons constaté dans le chapitre précédent. L'ordre de grandeur des concentrations reste néanmoins valide, et c'est ce qui est évalué ici.

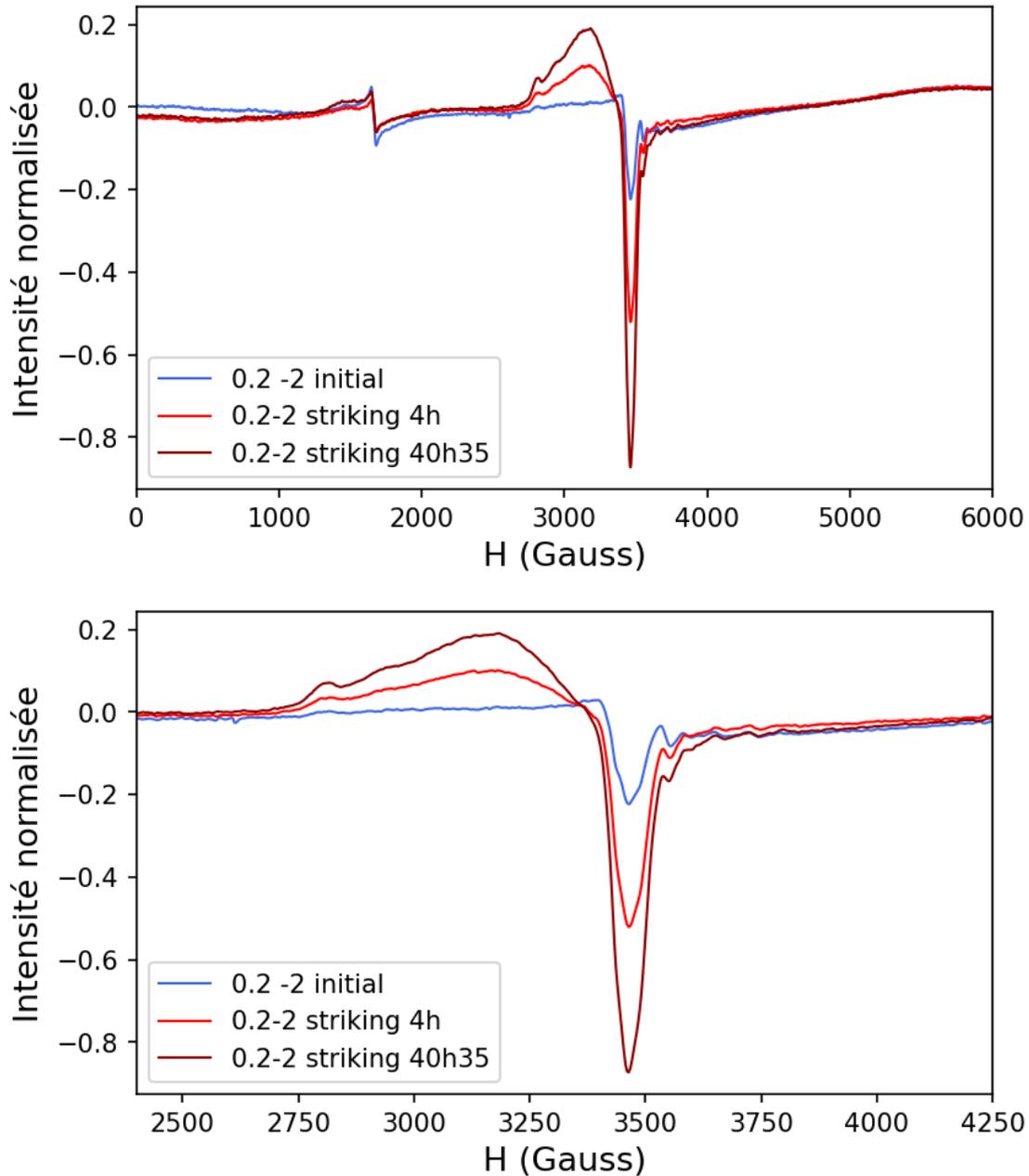


FIGURE 4.12 Spectres RPE normalisés par les paramètres de mesure avant le striking et après deux temps de striking à 680 °C.

	0.2-2 initial	striking 4h	striking 40h35
$\frac{Cu^{2+}}{Cu_{tot}}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$

TABLEAU 4.3 Rapport redox évalué par RPE selon le temps de striking du verre B 0.2-2.

Les résultats du Tableau 4.3 permettent de conclure que, même si une re-oxydation partielle est observée au cours du striking, celle-ci reste extrêmement faible par rapport aux quantités

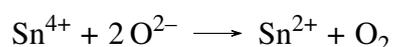
totales de cuivre. Il est possible que ce soit uniquement en surface du morceau striqué que cette oxydation advient. En effet, pour les préparations des tubes RPE un morceau striqué est broyé en entier, donc la surface est analysée avec tout le reste. Si cette oxydation a lieu dans la masse de l'échantillon et non en surface, la quantification RPE montre qu'elle est de toutes les façons à négliger.

4.3.3 Redox de l'étain

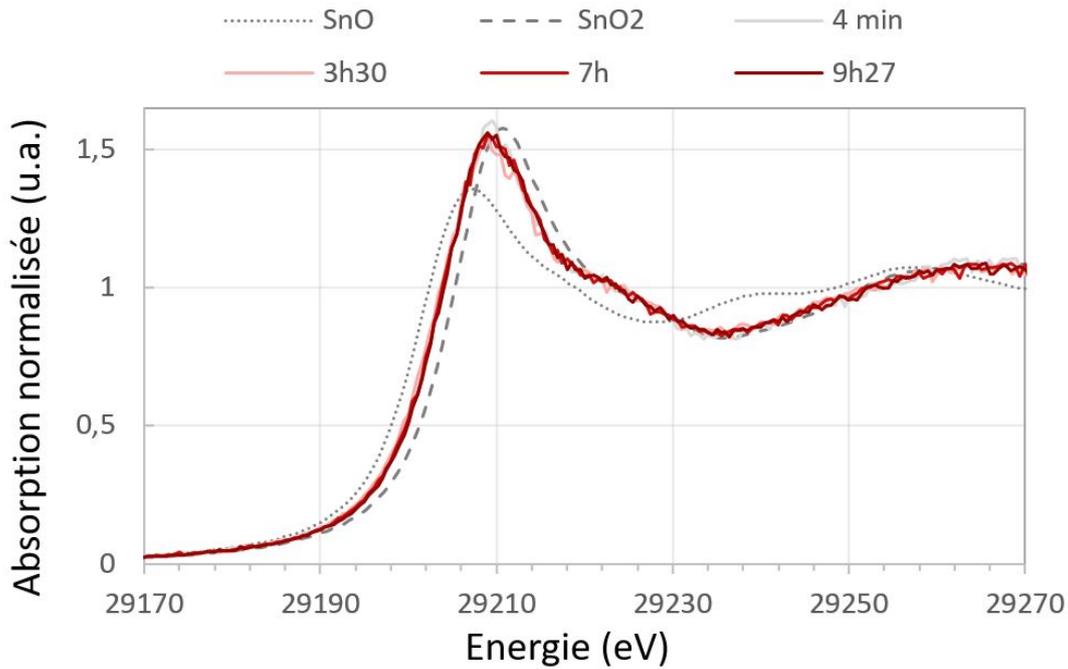
La Figure 4.13 montre les résultats des mesures XANES *in situ* faites à chaud (environ 680 °C et 510 °C respectivement) dans le mini-four Linkam au seuil K de l'étain pour les verres B 0.2-2 (Fig. 4.13a) et Baccarat (Fig. 4.13b). Les spectres ne sont pas modifiés au cours du striking, et restent intermédiaires entre les références SnO₂ et SnO, et plus proches de SnO₂. L'état d'oxydation majoritaire de l'étain reste donc Sn⁴⁺ (62±5% de Sn⁴⁺) et est peu ou pas modifié lors du striking.

Trois hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

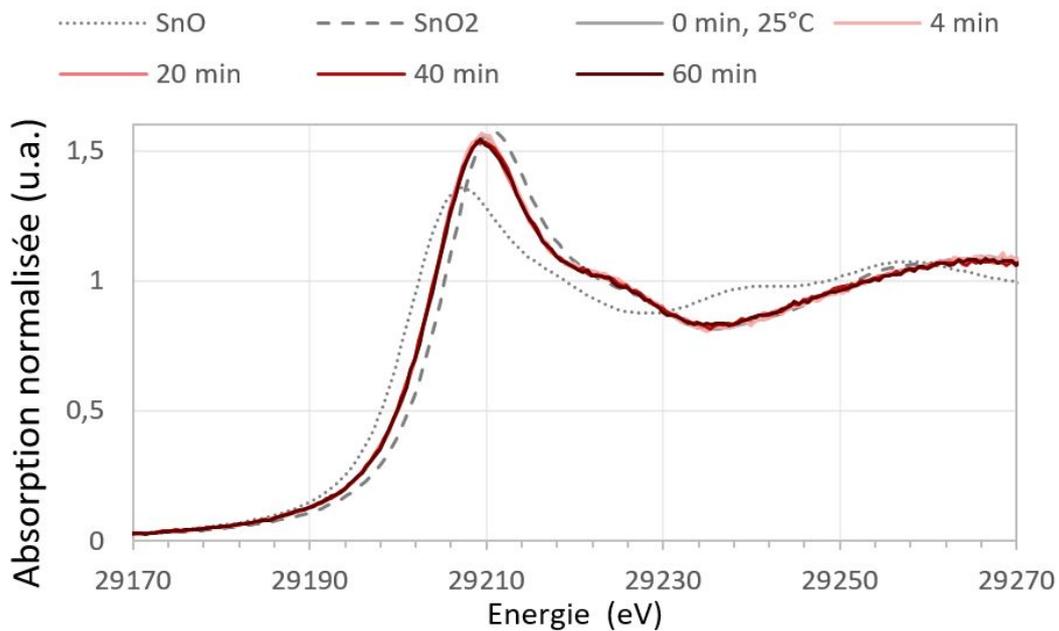
- L'étain est déjà à son équilibre avec le reste du verre, et c'est par l'intermédiaire du verre que le cuivre est réduit en Cu⁰ pendant le striking : $4 \text{Cu}^+ + 2 \text{O}^{2-} \longrightarrow 4 \text{Cu}_0 + \text{O}_2$.
- Les ions Sn²⁺ restants réduisent les ions Cu⁺ pendant le striking. Comme l'étain est ici en excès (0.33 mol% CuO et 2.0 mol% SnO pour B 0.2-2 et cuivre non détecté dans le verre de Baccarat avec 0.6 mol% SnO), les variations de son redox ne sont pas détectées par la spectroscopie XANES, puisqu'elle restent petites devant la quantité totale d'étain ajoutée.
- Les ions Sn²⁺ restants réduisent les ions Cu⁺ pendant le striking. L'équilibre Sn²⁺/Sn⁴⁺ est cependant maintenu par le reste du verre et les ions Sn²⁺ sont reformés. Comme proposé par [Haslbeck *et al.*, 2005] dans le cas de nano-particules d'or, si cet équilibre est suffisamment rapide, l'étain jouerait un rôle de catalyseur à la réaction de réduction du cuivre : les réactions



forment le cycle catalytique.



(a)



(b)

FIGURE 4.13 Evolution des spectres XANES au seuil K de Sn pendant le striking dans le mini four Linkam (a) du verre B 0.2-2 avec une température de consigne de 760 °C (soit environ 680 °C au niveau de l'échantillon) et (b) du verre de Baccarat avec une température de consigne de 600 °C (soit environ 510 °C au niveau de l'échantillon).

L'hypothèse (b) est appuyée par la Figure 4.14. Les positions des pics principaux des références et du verre pendant le striking y sont reportés. Le point gris indique, à partir de ce redox mesuré, le redox de l'étain et la position du pic correspondant à la réduction complète

du cuivre par Sn^{2+} . On constate que les barres d'erreur se recouvrent complètement, indiquant que la méthode de quantification du redox avec les position des pics XANES n'est pas assez précise pour suivre les variations attendues. Une méthode plus précise à envisager est la spectroscopie Mössbauer [Masai *et al.*, 2018].

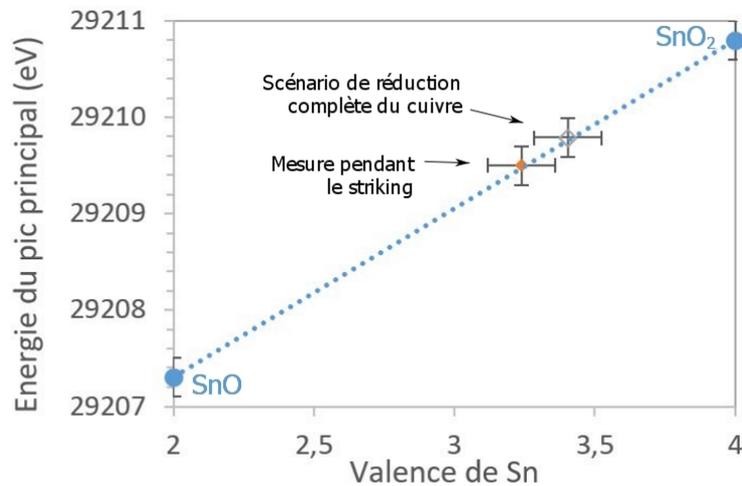


FIGURE 4.14 Comparaison de la position du pic principal avec les références cristallines SnO et SnO_2 . Le point gris montre la modification de ce redox de l'étain avec la réduction de 0.33 mol% de cuivre (calculé).

4.3.4 Nature des phases cristallisées

La Figure 4.15 montre des diffractogrammes de rayons X obtenus sur des verres strikés longtemps (rouge foncés). Les autres mesures sur les verres strikés, même très colorés, donnent des diffractogrammes sans aucun pic et ne sont pas montrés ici. Les cristaux de référence susceptible de correspondre aux petits pics obtenus et avec les éléments contenus dans le verre sont cherchés dans la base de donnée ICDD. Les cristaux qui correspondent de manière la plus proche aux pics expérimentaux sont la sorosite CuSn (alliage métallique) et le cuivre métallique.

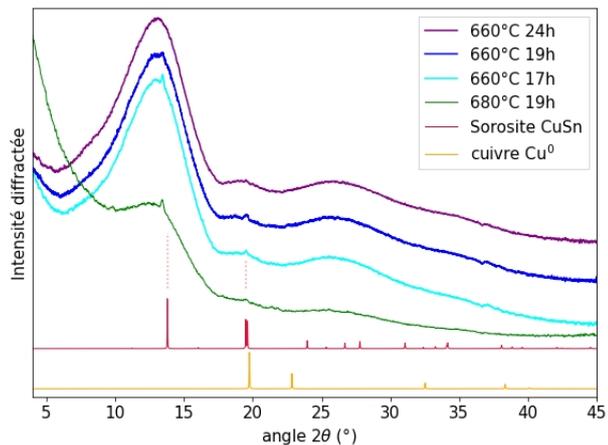


FIGURE 4.15 diffractogrammes X (anode Mo) de verres colorés par striking. Les diffractogrammes des cristaux de référence sont calculés sur le logiciel Vesta à partir du fichier de structure .cif.

Cependant aucune référence n'est réellement satisfaisante, puisque la position du premier pic de la sorosite est décalée par rapport au pic à 13.45° , et le cuivre métallique n'explique pas ce pic, même s'il explique bien le deuxième à 19.56° . Ainsi, les diffractogrammes permettent de dire que dans la plupart des cas, les cristaux de cuivre sont trop petits pour être détectés par DRX. Il est possible que la DRX indique qu'une fraction du cuivre cristallise en formant un alliage avec l'étain d'autre part. L'hypothèse que l'étain peut être un agent nucléant est parfois avancée [Ishida *et al.*, 1987]. La formation d'alliage Cu-Sn peut pointer vers ce rôle nucléant de l'étain.

Finalement, c'est plutôt la forme caractéristique des spectres d'absorption optique (présentés plus loin), avec un pic plasmon marqué, qui permet d'indiquer que la coloration est bien due à des nano-particules de cuivre métallique. La diffraction des rayons-X ne montre pas de cristallisation de cuprite, mais ne permet pas pour autant de détecter les nano-particules de cuivre métallique.

4.4 Cinétique de coloration

Comme le cuivre métallique est demeuré invisible en XANES lors des suivis *in-situ*, cette technique n'a pas pu être utilisée pour la détermination des cinétiques de cristallisation. Des techniques réalisées au laboratoire permettent en outre de balayer une gamme en température pour les strikings, alors que les expériences sur synchrotron sont limitées par le temps. Dans cette partie, le verre B 0.2-2 est coloré par des strikings à températures et durées variables selon la méthode décrite en 4.2.1. La cinétique de coloration, c'est à dire de cristallisation du cuivre métallique, est ensuite étudiée par observation visuelle, par spectroscopie d'absorption optique et par microscopie électronique.

4.4.1 Énergie d'activation de la cristallisation

La Figure 4.16 rassemble les résultats colorés obtenus sur des morceaux de B 0.2-2 selon les durées et la température du striking (entre T_g-20 °C et T_g+100 °C).

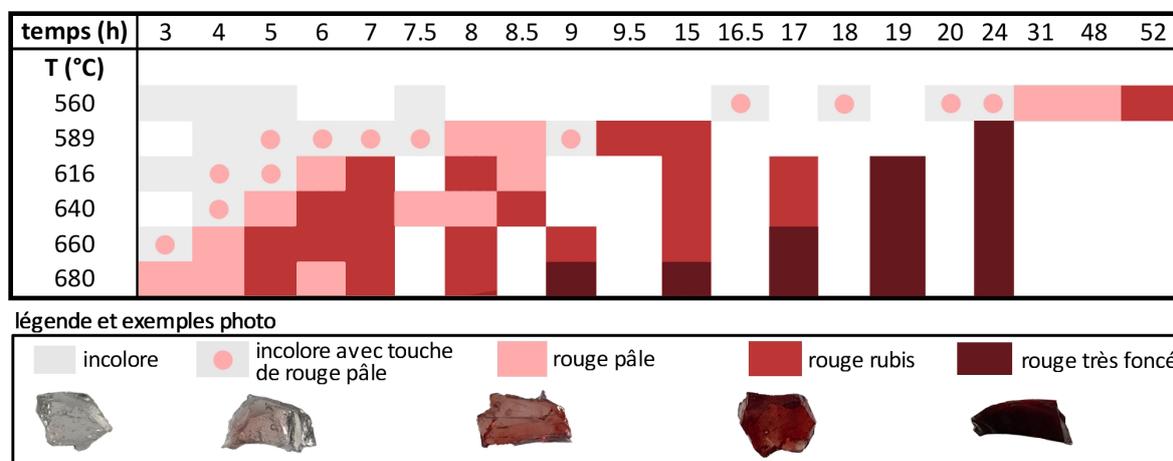


FIGURE 4.16 Coloration obtenue selon la température et le temps de striking du verre B 0.2-2, par évaluation visuelle

Par rapport aux résultats similaires reportés par T. Bring [Bring *et al.*, 2006], les durées avant lesquelles la première touche de rouge pâle est détectée à l'œil sont bien plus grandes. En effet, dans l'étude de Bring, un verre avec 0.025 mol% Cu_2O et entre 0.025 et 0.1 mol% SnO striqué à sa température de transition vitreuse devient rouge pâle en 20 à 30 min. Le striking à la T_g commence à colorer le verre au bout de 5 h seulement pour le verre B 0.2-2. Il peut y avoir deux facteurs contribuant à cette différence. Premièrement, les échantillons sont trempés à la fin de la fusion ici, alors que Bring réalise un recuit supplémentaire à 500 °C et descente progressive. Ce recuit permet de raccourcir les durées de striking avant colorations. D'autre part, si le verre est trempé entre la fusion et le striking, ces durées avant colorations sont rallongées selon [Bring *et al.*, 2006]. La trempe joue donc sans doute un rôle dans l'allongement des temps de striking. D'autre part, les concentrations de cuivre et d'étain utilisées ici sont plus importantes que dans l'étude de Bring. Il est donc possible que le redox du cuivre, imposé par les concentrations de cuivre et d'étain, ne soit pas identique aux verres de T. Bring, et induise des vitesses de cristallisation réduites.

Aucun retour à la couleur verte telle que décrit T. Bring n'est observée ici, lorsque les striking sont maintenus au-delà de 100h environ pour le striking à T_g .

Sur la Figure 4.17 sont reportés les durées de striking Δt nécessaires avant la première apparition de la couleur rouge pâle, en fonction de la température. Cela met en évidence la différence de cinétique de striking entre les températures supérieures à la température de transition vitreuse et la température testée en dessous, pour laquelle la coloration est fortement ralentie. Au-dessus de T_g , les durées avant le début de la coloration varient approximativement linéairement avec la température : augmenter de 10 °C permet d'avancer de 32 min environ l'apparition du rouge pâle.

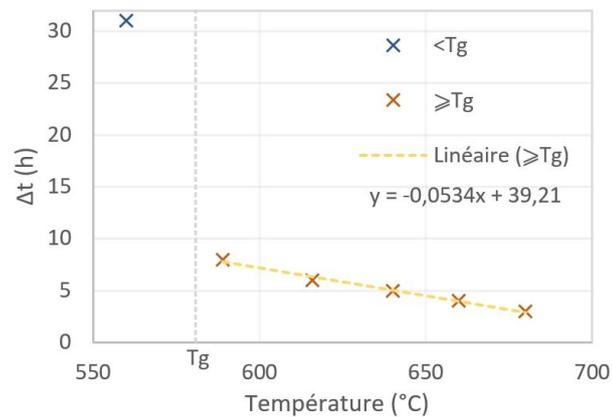


FIGURE 4.17 Durée avant l'apparition du rouge pâle selon la température du striking.

Le graphe 4.18 montre les durées de striking avant l'apparition du rouge pâle linéarisées, c'est à dire $\ln(1/\Delta t)$ tracé en fonction de l'inverse de la température. En effet, une droite dans un tel graphe indique un comportement Arrhenien de la constante de vitesse k de la cristallisation : $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$, où A est une constante propre à la réaction, E_a est l'énergie d'activation de la cristallisation, et R la constante des gaz parfaits. La linéarisation donne : $\ln(\frac{1}{\Delta t}) \sim \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$. Remplacer la constante de vitesse k par $1/\Delta t$ revient à approximer la vitesse de réaction $\frac{dx}{dt}$ par $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ avec Δx la fraction de cuivre cristallisé permettant l'apparition du rouge pâle [Ligero *et al.*, 1991]. Cette évaluation visuelle est évidemment un critère qui peut induire des erreurs et une variabilité dans les résultats, mais c'est, en première approche, l'observable la plus accessible. La plupart des études qui évaluent des cinétiques de cristallisation dans les verres utilisent les températures de cristallisation mesurées par calorimétrie différentielle. La faible concentration en cuivre dans B 0.2-2 rend pour notre part cette analyse impossible, puisque la cristallisation n'est pas visible dans les courbes de calorimétrie différentielle.

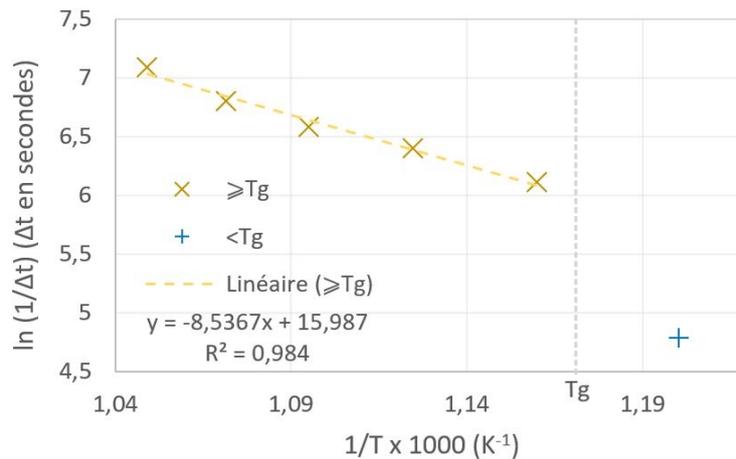


FIGURE 4.18 Durée avant l'apparition du rouge pâle selon la température du striking linéarisé pour évaluer le comportement Arrhenien de la cristallisation.

A nouveau on constate dans la Figure 4.18 que la cinétique au dessus de la température de transition vitreuse se distingue de celle en-dessous, qui est fortement ralentie : la linéarisation ne parvient donc pas à réconcilier ces deux régimes. Au dessus de T_g , la régression linéaire s'approche suffisamment des points expérimentaux pour considérer que la cinétique suit effectivement une loi d'Arrhenius. La pente de cette régression permet de déterminer une énergie d'activation pour la cristallisation : $71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Sendova *et al.* [Sendova *et al.*, 2015] mesurent une énergie d'activation apparente de la nucléation de 3.9 eV soit $289 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, à partir d'un critère similaire de début de coloration (évaluée à partir des spectres d'absorption optique pour leur part), dans des verres de phosphate. Les énergies d'activation de la cristallisation de la matrice vitreuse mesurées avec cette méthode dite "de Liger" sont de leur côté autour de 200 à $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour des verres silicaté sodocalciques et des verres de chalcogénure au cuivre [Liger *et al.*, 1991; Teixeira *et al.*, 2010]. La valeur d'énergie d'activation de la cristallisation déterminée ici est donc particulièrement faible par rapport aux valeurs de la littérature.

La méthode approximative empêche de réellement conclure sur cette mesure, qui reste une première tentative. Le critère d'évaluation de la durée avant coloration est notamment à revoir car l'évaluation visuelle est trop variable. La spectroscopie d'absorption optique pourrait fournir une meilleure évaluation du début de la coloration. Cependant, sur des systèmes présentant comme ici des hétérogénéités de coloration, d'autres difficultés expérimentales sont soulevées et discutées dans la partie suivante.

4.4.2 Evolution des spectres d'absorption optique pendant le striking

Sur les graphes de la Figure 4.19 sont tracés les spectres d'absorption optique des verres Bring 0.2-2 au cours du striking. Le but de ces mesures est d'obtenir une évaluation de la cinétique de la coloration suivant la température de striking avec une meilleure reproductibilité que l'évaluation visuelle discutée précédemment. Les spectres sont mesurés en réflexion sur les morceaux du verre B 0.2-2 strikés placés dans la sphère intégratrice (décrite dans la partie 2.4.2). En effet, les morceaux récupérés après la trempe présentent des brisures irrégulières. Lors du début de la coloration, celle-ci n'apparaît pas de manière homogène dans ces brisures irrégulières : des tâches de couleurs apparaissent en premier, comme c'est montré sur la Figure 4.2 (à droite). La mesure en réflexion dans la sphère intégratrice permet donc de moyenniser l'absorption due à l'ensemble de l'échantillon.

L'absorption au début du striking présente la bande large centrée à $10\,000\text{ cm}^{-1}$ due aux transitions d-d du Fe^{2+} [Vercamer *et al.*, 2015], et le front d'absorption dans l'UV dû aux transferts de charge entre les métaux (cuivre, fer, étain) et les atomes d'oxygène, qui causent une absorption très intense.

Pour pouvoir comparer ces spectres entre eux, une normalisation est nécessaire. Il est choisi ici de considérer que le pic de Fe^{2+} ne varie pas au cours du striking. En effet, aucun pic lié à Fe^{3+} n'apparaît dans les spectres d'absorption optique (Fig 4.19). D'autre part, on a vu sur les spectres RPE (Fig 4.12) que le signal lié à Fe^{3+} n'était pas sensiblement modifié lors du striking. Ainsi, la normalisation fixe l'absorption à $5\,000\text{ cm}^{-1}$ à 0 par manque de meilleur point de repère, et à 1 l'absorption au maximum de la bande de Fe^{2+} (repéré avec Python entre entre $99\,000$ et $10\,100\text{ cm}^{-1}$). L'absorbance affichée est donc relative à cette normalisation, puisqu'elle est en conséquence parfois inférieure à 0 dans certaines parties des spectres.

L'évolution des spectres lors du striking révèle bien l'apparition progressive du pic d'absorption caractéristique des nano-particules de cuivre métallique. La position du pic de résonance à $17\,700\text{ cm}^{-1}$ (565 nm) et la montée due aux transitions inter-bandes du cuivre correspondent bien aux caractéristiques attendues de ces nano-particules (voir partie 1.6). Les spectres des morceaux recuits 3 et 5h à 560 °C et 3h à 616 °C mettent en évidence le fait que des morceaux, classifiés comme incolores avec l'observation oculaire, présentent en réalité déjà l'apparition du pic des nano-particules de Cu^0 , très peu intense par rapport au pic de la pollution de fer. Cela souligne la sensibilité de cette technique de spectroscopie d'absorption optique pour la détection du début de la cristallisation. En dessous de T_g (à 560 °C), on retrouve la cinétique fortement ralentie puisque, entre 5 h et 16h30 de striking, l'augmentation de l'absorbance est très limitée par rapport aux augmentations constatées aux températures au dessus T_g .

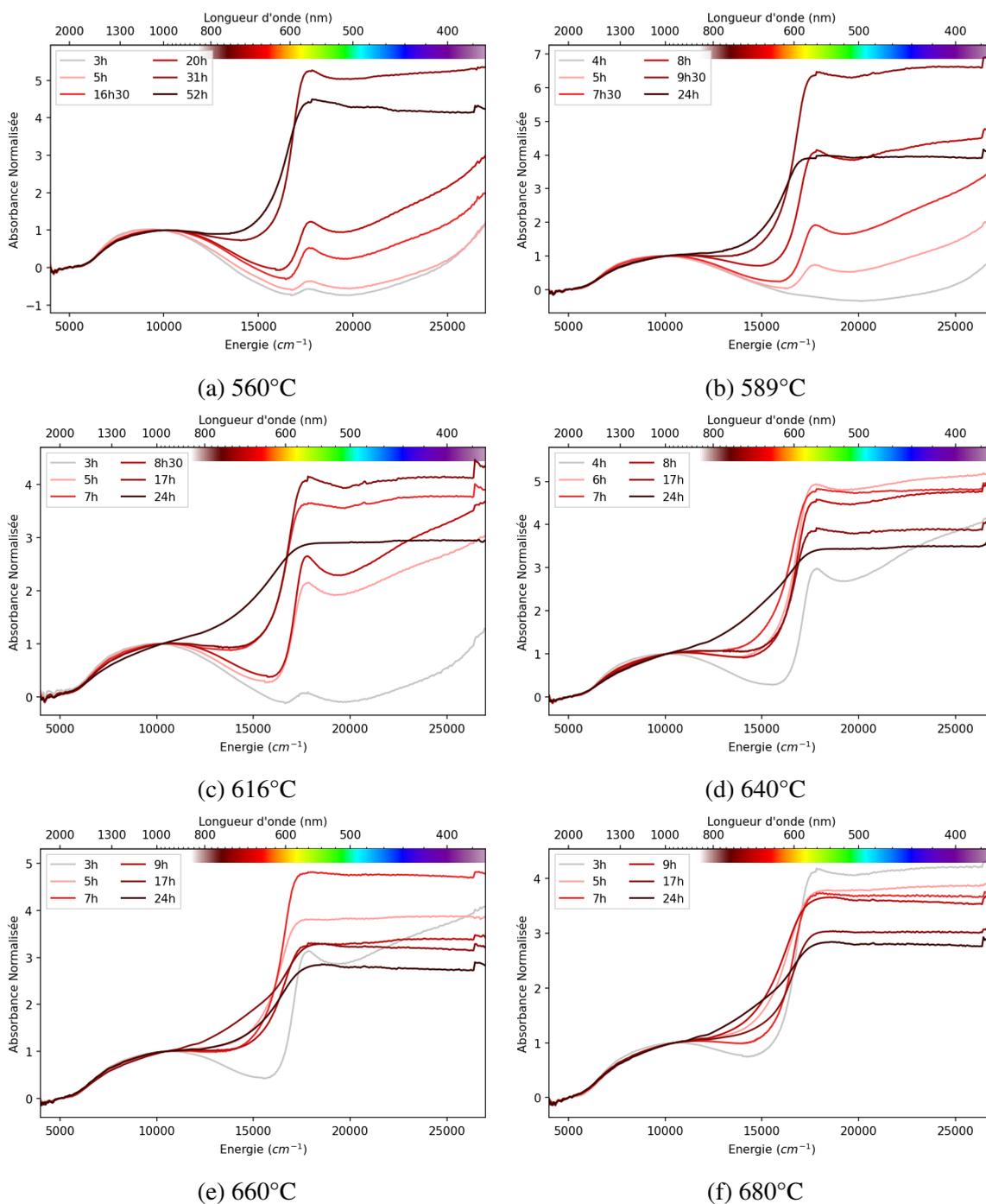


FIGURE 4.19 Spectres optiques normalisés mesurés en réflexion sur les morceaux irréguliers après striking du verre B 0.2-2 à différentes températures.

Les spectres pour les strikings les plus longs, correspondant aux morceaux rouges foncés, sont déformés puisque le pic de résonance est aplati. Cela est dû à une saturation de la mesure : dans ces longueurs d'ondes, l'absorption est telle que la limite de détection basse du détecteur est atteinte, ce qui aplatit le signal à une valeur maximale, qui apparaît donc comme un palier. On constate également que pour ces échantillons les plus foncés, il n'y a plus le creux dans l'absorbance à $15\,000\text{ cm}^{-1}$ environ, entre le pic du fer et celui des nano-particules : le domaine des rouges est également absorbé et la couleur s'apparente à du noir plus qu'à un rouge rubis. Cela est également constaté par T. Bring [Bring *et al.*, 2006], qui utilise le terme "*overstriking*", que nous traduirons ici "sur-striking". À $10\,000\text{ cm}^{-1}$, l'absorption liée à ce sur-striking vient s'ajouter au pic du Fe^{2+} , et fausse le coefficient multiplicateur de la normalisation. Ainsi, le niveau du palier saturé descend : finalement la baisse progressive de ce palier que l'on observe par exemple très bien dans la Figure 4.19f correspond à l'augmentation du sur-striking.

Il faut noter enfin que les morceaux sur-strikés deviennent opaques à cause de leur forte absorption et n'apparaissent plus rouge vif à cause de l'absorption partielle du domaine du rouge. On note que l'opacité provient d'une forte absorption mais pas de la diffusion : l'aspect de ces morceaux est différent des verres opaques hématinone ou "*sealing wax*" mentionnés dans la partie 1.6. Les verres "*sealing wax*" sont rouges opaques mais pas noirs, et sont souvent observés pour des échantillons archéologiques. La forme des spectres sur-strikés pourrait être due soit à l'augmentation du nombre de particules, soit à la taille des particules qui augmente, selon T. Bring [Bring *et al.*, 2007b]. S'il s'agit de l'augmentation du nombre de particules, l'intensité totale de la bande croît, y compris la queue de bande qui s'étend dans le rouge. Si c'est l'accroissement du diamètre des particules qui provoque ce sur-striking, l'absorption dans le rouge augmenterait à cause du red shift du pic de résonance décrite par [Cuvelier *et al.*, 2012] dans la Figure 1.14. Les observations MEB présentées dans la suite permettent la détermination de la taille des particules au cours du striking.

La Figure 4.20 rassemble les valeurs de l'absorbance du pic des nano-particules de Cu^0 à $17\,700\text{ cm}^{-1}$ (avec la normalisation décrite plus haut) au cours du striking à différentes températures.

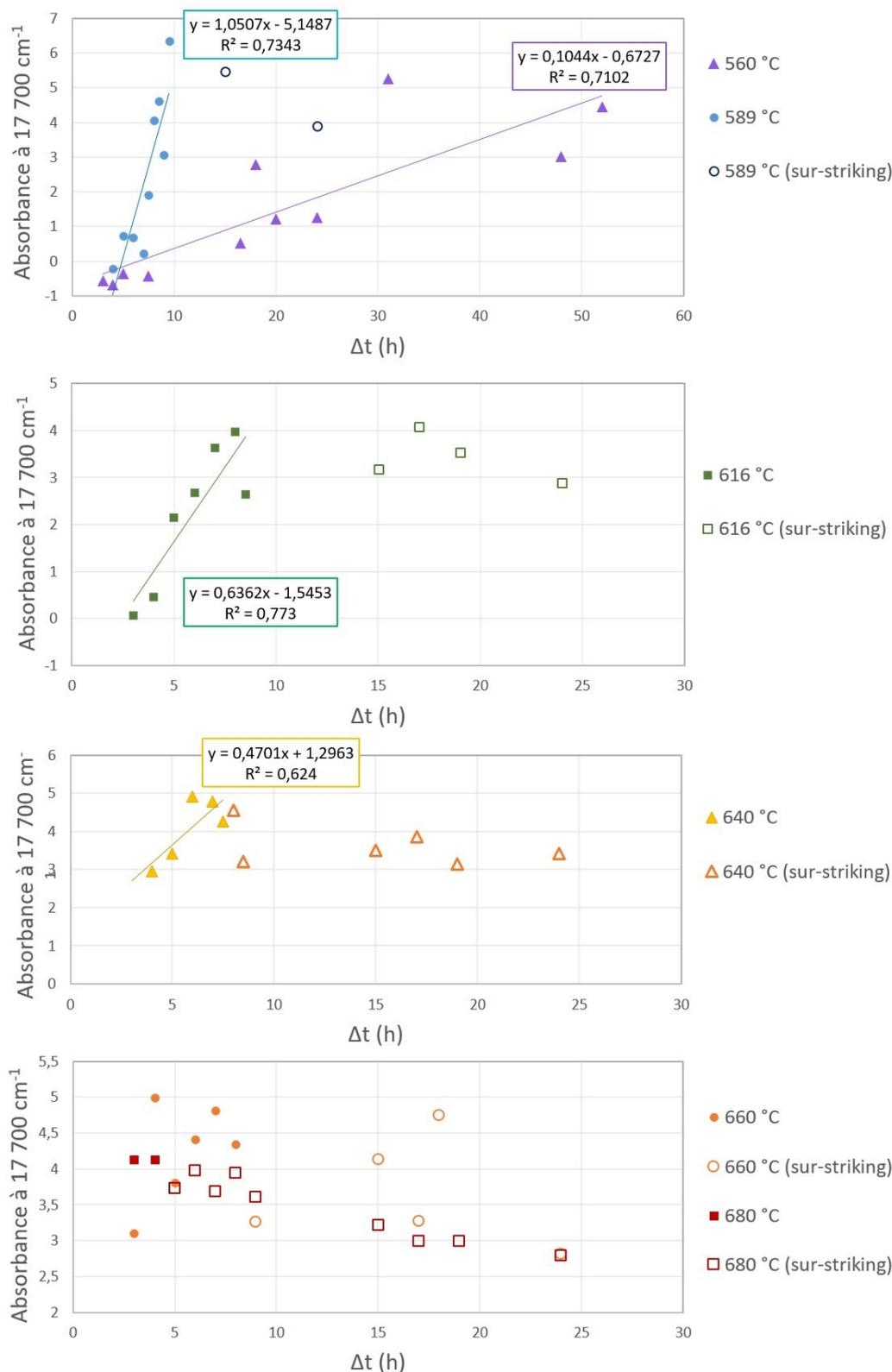


FIGURE 4.20 Evolution de l'absorbance à 17700 cm⁻¹ du verre B 0.2-2 pour différentes températures de striking. Les symboles évidés correspondent aux verres sur-striqués. Les encadrés se rapportent aux régressions linéaires réalisées sur les parties exemptes de sur-striking.

Il apparaît sur ces graphes que la spectroscopie d'absorption optique en réflexion permet effectivement de suivre l'apparition du pic d'absorption optique, mais la dispersion des mesures est assez élevée. C'est sans doute la conséquence du développement de la couleur de manière hétérogène. On retrouve également la diminution de l'absorbance mesurée due au sur-striking, qui est représenté avec des couleurs plus pâles sur les graphes. Les absorbances mesurées (sauf verres sur-strikés) montrent des tendances d'augmentation linéaire avec le temps de striking. Les pentes des régressions linéaires permettent d'avoir une évaluation large des vitesses de coloration, et sont reportées sur la Figure 4.21. Ainsi, la vitesse du développement de la couleur semble suivre une courbe en cloche avec un maximum proche de 589 °C. Cependant, ces valeurs sont à considérer avec beaucoup de précautions au vu du manque de précision des régressions linéaires. De plus, l'évaluation à partir de la forme des spectres de la durée à partir de laquelle le détecteur est saturé peut également fausser les régressions linéaires. Il apparaît également délicat, à partir de ces mesures, de déterminer un critère de début de développement de la couleur (par exemple avec une augmentation de 10 % de l'absorbance comme [Sendova *et al.*, 2015]), ce qui aurait pu remplacer l'évaluation visuelle et permettre d'obtenir une évaluation plus fiable de l'énergie d'activation de la nucléation.

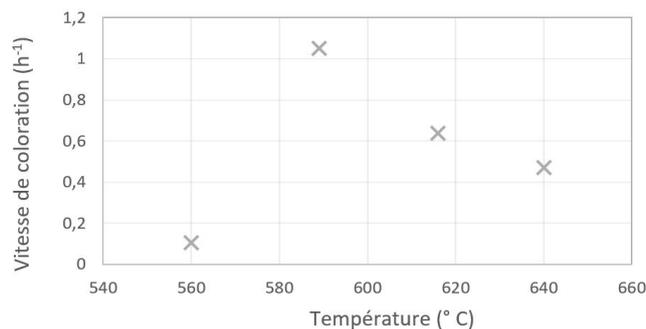


FIGURE 4.21 Vitesses de coloration déduites des régressions linéaires de la Figure 4.20.

4.4.3 Évaluation des cinétiques de nucléation et croissance

Toujours dans l'idée de quantifier la cinétique d'apparition et de développement des cristaux de cuivre métallique, l'imagerie au microscope électronique à balayage est utilisée pour évaluer le nombre et la taille des cristaux de cuivre métallique formés dans le verre selon les durées et les températures de striking. A partir d'un comptage similaire réalisé au microscope optique, Ahmed et Ashour [Ahmed et Ashour, 1980] ont pu évaluer des courbes de vitesse de nucléation et de croissance de cristaux de cuprite selon la température, reliant ainsi la cinétique à la théorie classique de la nucléation et croissance. Avec des particules bien plus petites puisque nanométriques et non micrométrique comme Ahmed et Ashour, c'est la même approche qui est essayée ici.

Le verre B 0.2-2 avec les strikings à températures et durées variables est observé au MEB et les images traitées avec la procédure décrite dans la partie 2.6.3. La densité surfacique de particules visible au MEB est ainsi évaluée pour chaque durée et température de striking, ainsi que la répartition des tailles de particules. Sur les images MEB, on n'observe aucune particule dont la taille mesurée par cette procédure est en dessous de 15 nm, en raison de la résolution limitée du MEB utilisé avec ces conditions d'analyse (tension 15kV).

La Figure 4.22 montre une image STEM, qui permet une bien meilleure résolution, du verre B 0.2-2 recuit à 680 °C pendant 5h. Sur cet échantillon, le diamètre moyen des cristaux mesuré avec le MEB est 30 nm (Fig. 4.23), et le plus petit diamètre détecté au MEB est 23 nm (Fig. 4.24). Les plus petites particules visibles au STEM ont un diamètre de 18 nm, ce qui est légèrement plus petit que la limite de détection du MEB. L'histogrammes de répartition des diamètres est donc légèrement tronqué du côté des petits diamètres, mais seulement légèrement, pour cet échantillon. Dans les échantillons rouges où l'on observe très peu de particules (recuits entre 589 et 640 °C avant 15h de striking), des particules en-dessous des tailles détectables au MEB sont probablement présentes, puisqu'une coloration rouge est observée.

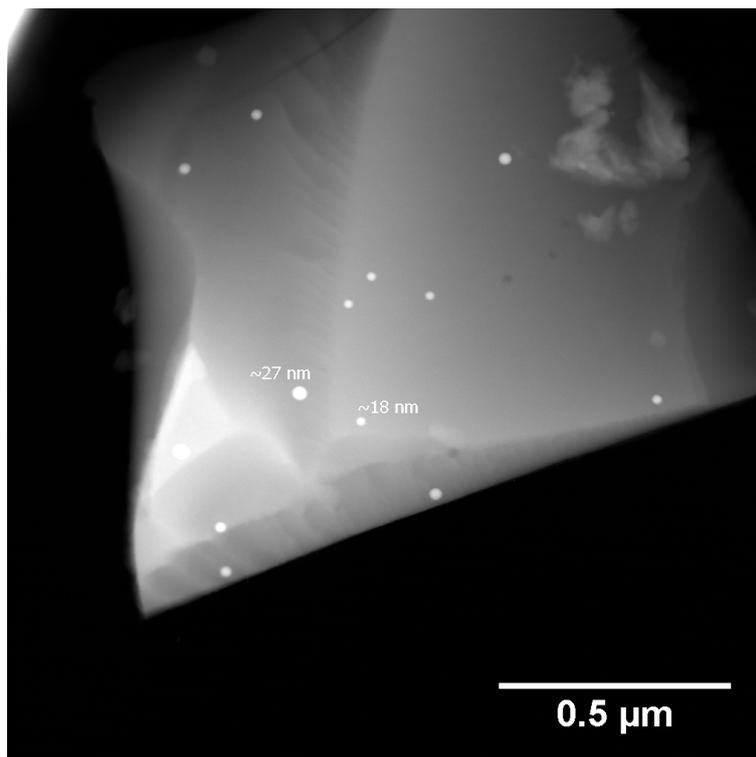


FIGURE 4.22 Image STEM en champ sombre sur un fragment (poudre) de B 0.2-2 striké 5h à 680 °C. Les annotations correspondent aux diamètres des cristaux.

Sur la Figure 4.23 les grandeurs moyennes extraites de l'analyse des images MEB sont tracées selon les temps et les températures de striking. Les temps de striking en-dessous de 5h ne sont pas inclus, car une quantité insuffisante de particules a pu être observée au MEB.

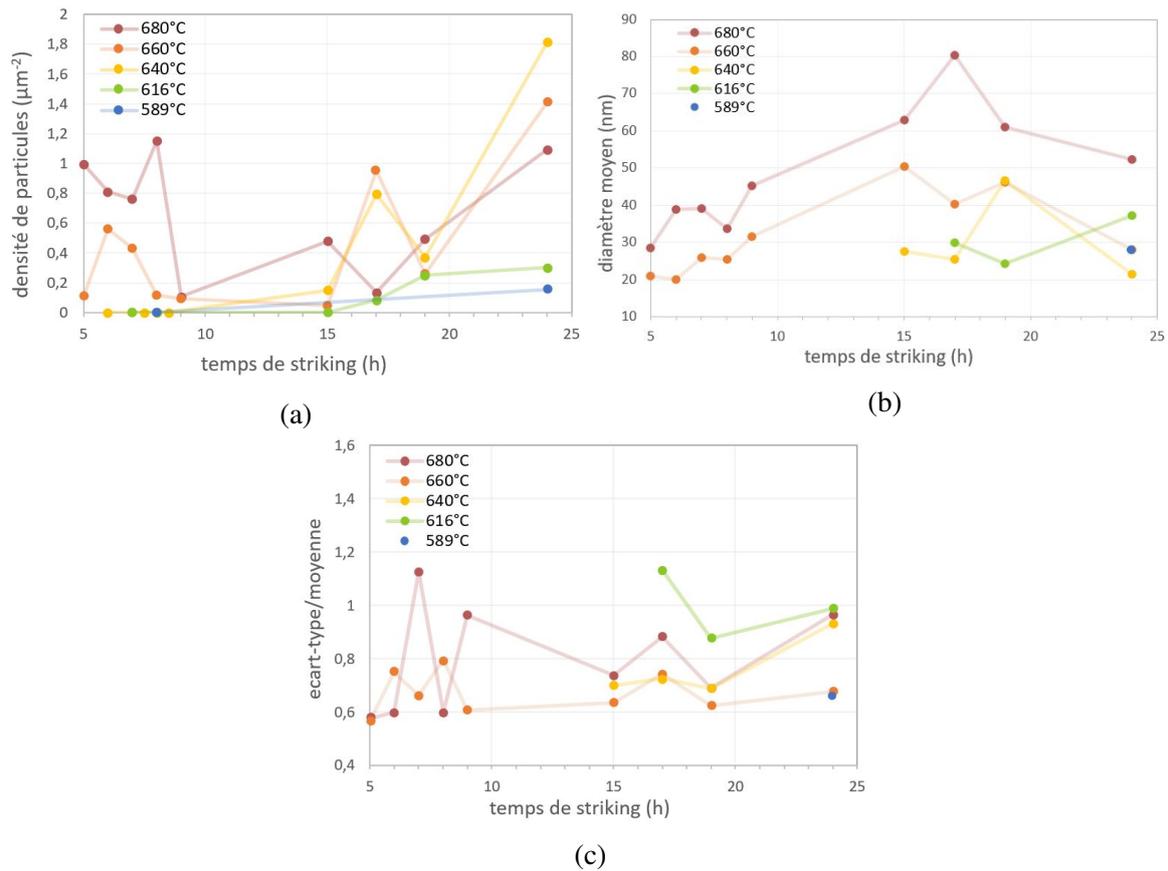


FIGURE 4.23 (a) Densité surfacique et (b) Diamètre moyen des cristaux observés au MEB selon le temps et la température du striking (c) Evolution des rapports écart-type/moyenne des diamètres.

Entre 5h et 15h de striking, pour les deux températures les plus hautes, la densité surfacique baisse pendant que le diamètre moyen augmente (Fig. 4.23). A partir de 15h de striking, cette tendance s'inverse puisque la taille moyenne diminue à nouveau pendant que la densité surfacique de particules augmente rapidement. Pour les températures plus basses, les particules ne sont pas détectées avant 15h de striking, donc sont trop petites pour le MEB. Leur nombre détecté augmente rapidement à partir de 15h de striking. Le fait que le nombre et la taille des particules n'évolue pas de manière monotone avec le temps de striking empêche de déterminer simplement des vitesses de nucléation et de croissance des cristaux, ce qui était l'intention initiale pour ces observations MEB. Cela nous informe justement que la nucléation et la croissance d'une seule population de nano-particules n'explique pas la cristallisation observée ici.

Les variations avant 15h de striking rappellent celles attendues au cours des processus de mûrissement. Le mûrissement d'Ostwald permet aux grosses particules de grossir au détriment des petites particules : la taille moyenne augmente pendant que le nombre total diminue. La force motrice du mûrissement est la différence de tension de surface entre les grosses et les petites particules, et le transfert de matière est possible grâce à la dissolution des petits cristaux

et la re-précipitation du cuivre sur les gros cristaux. Il est favorisé par une sursaturation en soluté (le cuivre métallique) faible [Chen *et al.*, 2015; Jain et Hughes, 1978]. Lorsque le mûrissement d'Ostwald intervient en l'absence de création de nouvelles particules, la polydispersité des tailles diminue selon [Chen *et al.*, 2015], mais selon Jain *et al.* [Jain et Hughes, 1978], la distribution des tailles relatives à la taille moyenne (diamètre/diamètre moyen) est indépendante du temps lors du mûrissement. La Figure 4.23c montre l'évolution des rapports écart-type/diamètre moyen pendant les recuits. Avant 15h de striking, la tendance générale de ces évolutions reste plate, ce qui va dans le même sens que l'observation de Jain *et al.* et pourrait appuyer l'hypothèse du mûrissement. Cependant, les variations importantes entre chaque durée de recuit rendent délicate toute conclusion.

Les Figures 4.24 et 4.25 montrent les histogrammes des diamètres tracés en densité surfacique de cristaux, pour les deux températures de striking les plus hautes. Ces histogrammes permettent d'évaluer la répartition des tailles de particules au fil du striking. On voit qu'entre 5h et 15h de striking, le pic bien défini avance vers les grands diamètres, puisque les pointillés rouges, représentant la valeur moyenne des diamètres, indiquent une augmentation de la valeur des diamètres. Ce pic s'étale fortement entre 5h et 15h et l'aire sous ce pic n'est pas conservé pendant cet étalement, c'est-à-dire que la densité surfacique globale diminue pendant cette phase. Après 15h, un pic bien défini, avec des particules petites bien plus nombreuses, vient remplacer ce pic étalé. En effet, la valeur moyenne diminue à nouveau et la densité totale de particule augmente rapidement. Cela indique que, pour les températures 680 et 660 °C, il y a deux populations de particules : une première déjà détectable au MEB à 5h de recuit, qui croît ou mûrit quand le striking est poursuivi au-delà de 5h, et une deuxième qui apparaît après 5h de recuit qui devient visible au MEB à 15h de recuit. Pour les températures de striking moins élevées, on ne détecte que cette deuxième population de particules. L'image STEM (fig.4.22) permet de dire que cette deuxième population n'est pas encore formée à 5h de recuit à 680 °C, puisqu'aucune particule non visible au MEB n'est observé au MET. Ainsi on a la confirmation que la nucléation des cristaux de cuivre se poursuit lors du striking.

Les tailles observées au MEB permettent d'autre part de souligner que l'obscurcissement (sur-striking) observé aux plus longs temps de strikings est dû à l'augmentation du nombre de particules et non de leur taille. En effet, les tailles observées ne correspondent pas avec l'obscurcissement du spectre vers 14800 cm^{-1} (675 nm) selon Cuvelier et Quaranta [Cuvelier *et al.*, 2012; Quaranta *et al.*, 2004](voir 1.14). Pour avoir l'obscurcissement dans cette gamme d'énergie, on devrait avoir des particules de 150 nm de diamètre, ce qui n'est pas observé en MEB : on voit des particules jusqu'à 120 nm de diamètre mais elles ne sont pas majoritaires (queue de la distribution des tailles), et l'obscurcissement persiste lorsque des particules plus nombreuses et plus petites dominent la distribution des tailles.

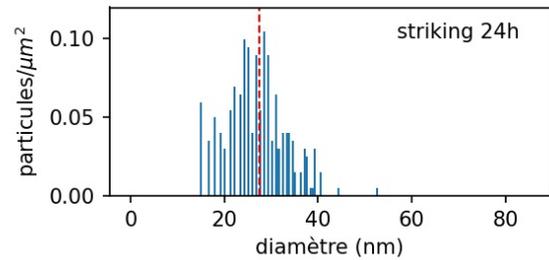
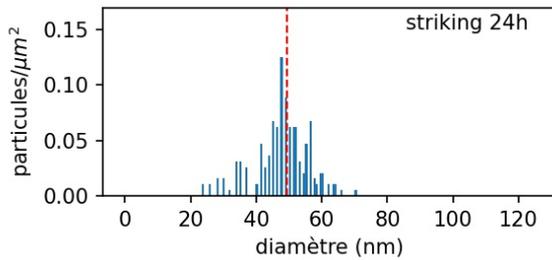
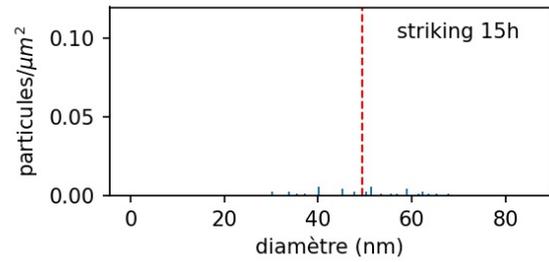
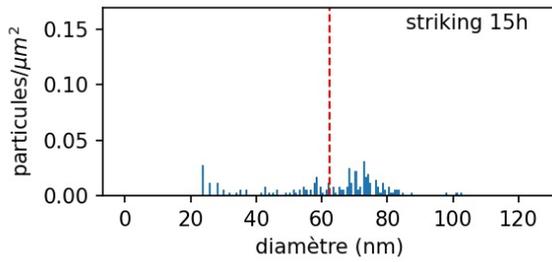
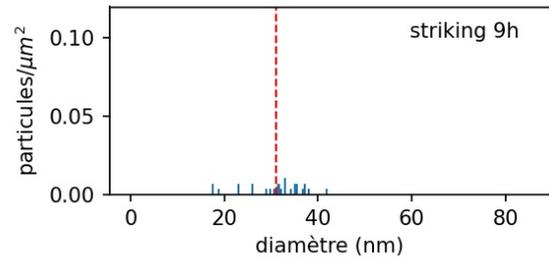
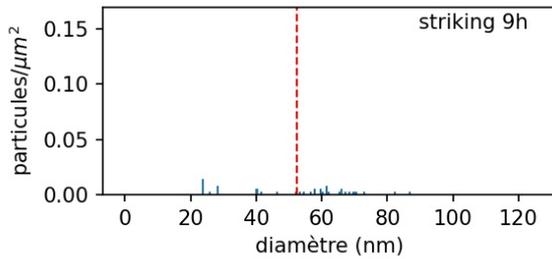
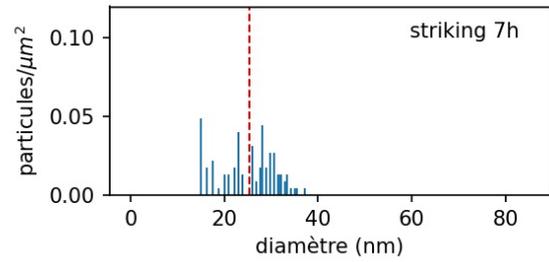
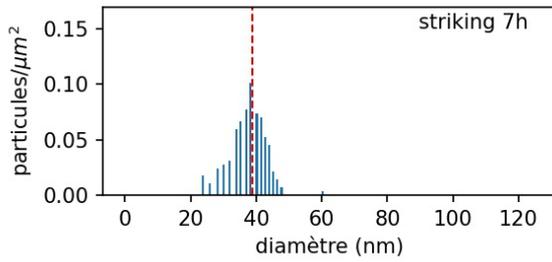
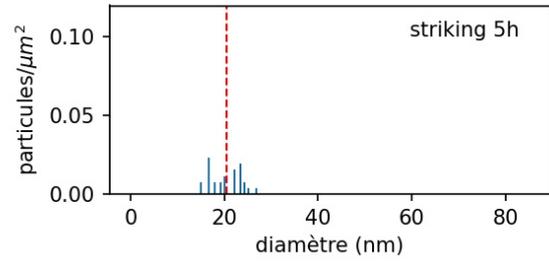
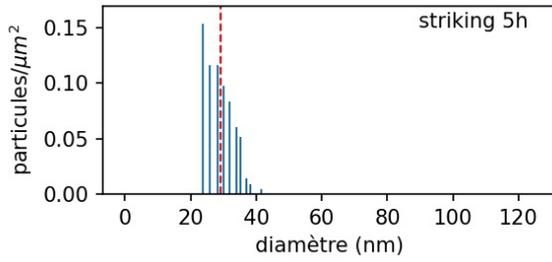


FIGURE 4.24 Evolution de l'histogramme des tailles durant le striking à 680 °C.

FIGURE 4.25 Evolution de l'histogramme des tailles durant le striking à 660 °C.

4.5 Discussion et conclusion du chapitre

La spéciation du cuivre au cours du striking a été étudiée sur des verres contenant un excès d'étain par rapport au cuivre : le verre B 0.2-2 et le verre de Baccarat initialement rouge et décoloré par une refonte. Dans ces verres incolores, la spectroscopie XANES et RPE montre que le cuivre est **majoritairement sous forme Cu^+ au début du striking**, en accord avec les observations de [Bring *et al.*, 2007b] notamment. **La quantité de Cu^{2+} au début du striking est négligeable.**

Au cours du striking, les suivis XANES *in situ* en température au seuil K du cuivre n'ont pas permis de suivre la cinétique d'apparition du cuivre métallique, car aucune apparition des caractéristiques XANES du cuivre métallique n'a été observée. Une raison à cela peut-être que la partie analysée en XANES, à cause du mode de détection en fluorescence (quelques μm sous la surface), ne contient pas ou très peu de cuivre qui cristallise. Il n'est pas sûr d'autre part que des nano-particules de cuivre très petites créent le même signal XANES que le cuivre massif. Les spectroscopies RPE et XANES ont également montré que, pour les temps prolongés de striking, une **re-oxydation du cuivre en Cu^{2+}** était détectée, probablement **en surface des morceaux strikés**. Les suivis XANES ont également mis en évidence la diminution progressive de la concentration de Cu^+ lors du striking. A cause de la re-oxydation constatée par ailleurs, il n'est malheureusement pas possible de déterminer si cette diminution de la concentration en Cu^+ correspond à la re-oxydation seule ou également en partie à la réduction de Cu^+ en Cu^0 lors du striking.

Le suivi du redox de l'étain par XANES *in situ* en température ne révèle quand à lui aucune variation du redox de l'étain. Cependant, on se rend compte que la précision de cette mesure n'est pas adaptée à la faible amplitude des variations attendues. Une méthode plus précise comme la spectroscopie Mössbauer est à considérer.

Finalement, ces résultats mettent en lumière l'importance de prévoir des futures expériences qui assurent d'**analyser le coeur des échantillons strikés et non uniquement leur surface** : ainsi, on peut envisager des mesures XANES en transmission sur des échantillons suffisamment fins (le fil chauffant présenté dans la partie 2.3.3) pour des suivis *in situ* en température, mais également sur des échantillons épais recuits préalablement et coupés pour être analysés sans les effets de surface.

Les observations MEB montrent des particules de **diamètre moyen qui reste entre 20 et 80 nm**. Les variations du nombre et de la taille des cristaux n'est pas monotone avec la durée du striking, ce qui empêche de relier ces analyses à de simples vitesses de nucléation et de croissance. A la place, cela indique qu'il y a **plus d'une population de particules** qui apparaît : un groupe de cristaux plus petit apparaît après la croissance, possiblement par mûrissement d'Ostwald, d'un premier groupe. **Le cuivre métallique continue donc d'être formé pendant le striking**. En effet, la nucléation continue d'avoir lieu pendant le striking, ce

qui n'est possible que si une sursaturation de Cu^0 est maintenue. Les tailles observées au MEB permettent en outre de souligner que l'obscurcissement (sur-striking) est dû à l'augmentation du nombre de particules et non leur taille. En effet, les tailles observées ne correspondent pas avec l'obscurcissement du spectre vers 675 nm selon les simulations numériques antérieures (Figure 1.14).

Une première tentative est proposée pour calculer une **énergie d'activation de la cristallisation**, et pour évaluer des **vitesse de coloration en fonction des températures de striking**, à partir des évaluations visuelles et des spectres d'absorption optique. Cependant, la fiabilité des résultats est très fortement impactée par la dispersion des mesures. Cette dispersion provient en grande partie de l'apparition hétérogène de la couleur, qui reste en partie visible même après avoir broyé et refondu le verre. De même, les analyses des tailles et du nombre des cristaux à partir des images MEB sont gênées par cette hétérogénéité des colorations.

Il est donc nécessaire d'améliorer le procédé de synthèse pour **réussir à obtenir un verre se colorant uniformément au striking**. Pour cela, favoriser des synthèses de plus grandes quantités de verre, et prévoir l'homogénéisation du mélange (soit à chaud soit à froid avec un ou des rebroyages) sont des premières pistes. En effet, au vu des gradients de coloration allant de la surface de fonte vers le fond du creuset, l'interaction avec l'atmosphère joue un rôle important dans cette hétérogénéité. Des analyses le long du gradient de coloration sont présentées en Annexe C, et indiquent que c'est plutôt **des variations du redox du cuivre** plutôt que de la composition, qui en sont la cause. Comprendre les mécanismes à l'origine de cette hétérogénéité permettrait également de mieux les prévoir, les empêcher, ou bien en tirer profit si l'on souhaite par exemple obtenir des gradients de couleur maîtrisés.

Chapitre 5

Interactions redox avec l'atmosphère

5.1 Introduction

Les glaçures sur céramique rouges au cuivre ne sont pas obtenues par l'ajout d'un réducteur interne comme l'étain mais par la cuisson des pièces dans une atmosphère réductrice obtenue grâce au contrôle de la combustion, et nécessite donc un four à gaz ou à bois pour les techniques anciennes (voir partie 1.7.1). A quelles étapes de ces synthèses les processus de réductions et de cristallisation ont lieu ? Cette question a peu été étudiée. Selon l'expérience des céramistes, la cristallisation aurait lieu au cours du refroidissement lent du four, et la glaçure serait encore incolore à la fin de la montée en température selon R. Tichane [Tichane, 1998].

Ce chapitre se concentre sur l'interaction entre le verre et l'atmosphère de fusion et/ou de recuit. En particulier, la spéciation du cuivre au cours des traitements thermiques sous atmosphère réductrice est suivi par XANES au cours des traitements thermiques. L'objectif de l'étude est de différencier à quelles étapes, selon les températures et les atmosphères utilisées, le cuivre est réduit en Cu^+ ou en Cu métallique, et sous quelles conditions il peut cristalliser. Les vitesses de changement de la spéciation du cuivre sont en particulier recherchées.

Les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées en collaboration avec l'équipe Geomatériaux de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). Les suivi XANES *in situ* sont rendus possible par un montage fabriqué à l'IPGP et décrit dans la partie 2.3.3, qui permet à la fois les recuits et la fusion des verres, sous une atmosphère contrôlée. L'atmosphère réductrice utilisée lors des traitements thermiques est $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$, qui sera notée Ar/H₂ dans la suite.

Une sonde pour mesurer la pression partielle d'oxygène correspondante est placée à la fin du circuit de gaz, afin de ne pas commencer les traitements thermiques avant la stabilisation de la valeur. Une mesure précise n'a pas été possible car la minimum mesuré par la sonde était de 10^{-6} atm. Ainsi, on détermine que l'utilisation de ce mélange permet d'obtenir P_{O_2} entre 10^{-14} et 10^{-6} atm, ce qui est une gamme comparable à celle présentes dans les cuissons réductrices de céramiques (entre 10^{-12} et 10^{-4} atm, voir partie 1.7.1). A cause des difficultés expérimentales propres au montage (voir partie 2.3.3), quelques essais seulement ont pu être exploités.

5.2 Présentation des échantillons

Les échantillons sélectionnés pour étudier l'interaction avec l'atmosphère lors du traitement thermique sont des verres modèles choisis parmi des verres précédemment utilisés, aussi bien dans le cadre de cette thèse qu'à l'Institut de Physique du Globe. Dans les verres déjà décrits dans cette thèse (partie 3.2), ceux qui sont utilisés ici sont :

- le verre BX9 1-0, inspiré de la composition utilisée à la Manufacture de Sèvres pour la production de rouge au cuivre. C'est un borosilicate riche en zinc, il contient 1 mol% de CuO et 0 mol% de SnO. En effet, l'étain est exclu des compositions choisies car c'est l'effet redox de l'atmosphère seule qui est le centre de l'attention. Les effets redox combinés de l'étain et de l'atmosphère de fusion ou recuit pourraient être considérés ultérieurement.
- le verre Pb-Cu 15-10, inspiré des compositions des verres opaques romains colorés par des cristaux de cuprite. C'est un silicate de plomb sodo-calcique. Il contient 15 mol% de CuO et 10 mol% de PbO. Etudier ce verre sous atmosphère réductrice permet notamment de voir si la concentration en cuivre et en plomb permet de cristalliser la cuprite à la place du cuivre métallique. Il y a en effet une corrélation entre ce type de compositions et les colorations par la cuprite dans les verres anciens (voir Figure 6.9).

Deux autres verres ont été utilisés :

- CA60.10 est un alumino-silicate calcique. Un ajout de 2.5 mol% de cuivre est ajouté sous la forme CuO.
- NCu67.17 est un silicate sodique très riche en cuivre (17 mol%).

Leurs compositions nominales sont reportées dans le Tableau 5.1, et des photos sont montrées en Figure 5.1. Le verre NCu67.17 est très absorbant et apparaît noir sur la photo du haut. La photo du bas montre un fragment très petit d'épaisseur environ 100 μm , ce qui permet de visualiser sa coloration.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	CuO
CA60.10					
sans Cu	60	10	-	30	-
avec Cu	58,54	9,76	-	29,27	2,5
NCu67.17					
	67	-	16	-	17

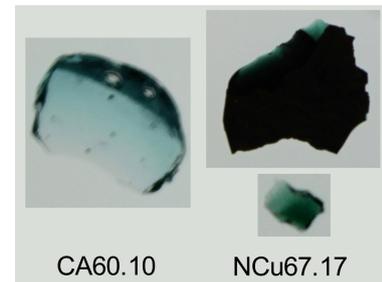


FIGURE 5.1 Photos des échantillons.

TABLEAU 5.1 Compositions nominales (mol%) des verres modèles étudiés sous atmosphère réductrice.

Pour la formation de rouge au cuivre, la diversité des compositions utilisées dans la littérature (silicates variés, borates, phosphates) indiquerait que la composition du verre a peu d'influence sur le procédé de formation des cristaux. Plutôt, les différences de compositions vitreuses sont importantes parce qu'elles conditionnent les températures de transition vitreuse et de fusion, donc les températures nécessaires à la production du rouge au cuivre. Ainsi, l'utilisation de ces différentes compositions a été un moyen de facilement varier les gammes de températures testées : des recuits sont faits proches de la T_g du verre, qui est préalablement fondu sous atmosphère contrôlée ou non selon les essais, présentés dans la suite.

Températures de transitions vitreuses

Les températures de transition vitreuse de l'ensemble des verres utilisés dans ce chapitre sont regroupées dans le Tableau 5.2. Les températures de fusion n'ont pas été mesurées mais sont estimées à $1.5 T_g$. Ainsi, lorsque le rapport T/T_g dépasse 1.5 (avec T la température du chauffage), on considère que le verre est à l'état liquide.

	CA60.10	NCu67.17	PbCu 15-10	BX9 1-0
T_g (°C)	790	420	429	588

TABLEAU 5.2 Températures de transition vitreuse pour les verres étudiés sous atmosphère réductrice.

5.3 Cristallisation de cuivre métallique lors de recuits

Les synthèses de céramistes utilisent une montée en température jusqu'à fusion de la glaçure, dans une atmosphère réductrice régulée par la combustion du gaz ou du bois, puis un refroidissement lent. Dans cette partie, les conditions de synthèse utilisant une atmosphère réductrice, comme les synthèses de céramistes, sont reproduite de manière simplifiée et suivies par spectroscopie XANES pour déterminer l'évolution de la spéciation du cuivre. L'atmosphère utilisée est Ar/H₂. Les fusions sont limitées à 30s¹. Les rampes de températures utilisées par les céramistes sont quand à elles remplacées par des paliers pour une interprétation plus simple des résultats.

Deux essais sont présentés. Le premier comprend une étape de 30 s de fusion sous Ar/H₂, suivie d'un recuit sous la même atmosphère réductrice (au dessus ou bien en dessous des température de transition vitreuse). Le second essai est un recuits sous Ar/H₂ du verre sans étape de fusion réductrice. Le Tableau 5.3 décrit les différentes étapes de ces essais, les compositions utilisées et les couleurs observées. Deux autres essais n'ont pas pu être exploités avec le NMF, à cause des déformations des spectres dues aux difficultés expérimentales (voir Partie 2.3.3), et sont présentés dans l'annexe D.

<i>verre</i>	<i>T essai</i> (°C)	<i>T/T_g</i>	<i>durée</i> (min)	<i>coloration</i>	<i>résultat</i> <i>qualitatif sur</i> <i>XANES</i>
Fusion sous Ar/H₂ puis recuit au-dessus de T_g					
BX9 1-0	1000	1,7	0,5	-	non modifié
	600	1,02	11	rouge	Cu ⁰ peu visible
	600	1,02	320	rouge	Cu ⁰ plus visible
Pas de fusion sous Ar/H₂ et recuit au-dessus de T_g					
CA60.10	900	1.14	116	rouge	Cu ⁰ visible

TABLEAU 5.3 Tableau synthétique des essais en température sous Ar/H₂ ayant conduit à la cristallisation de cuivre métallique en dessous des températures de fusion des verres (estimées à $1.5 \times T_g$). Chaque ligne correspond à une étape de traitement thermique, et une indication de couleur indique une trempe entre les étapes.

1. En effet, pour les verres contenant 2.5 mol% CuO ou moins, lorsque les fusions sont prolongées, le seuil XANES est perdu, le verre décoloré et la coloration rouge n'apparaît pas : nous pensons que le cuivre n'est plus présent dans l'échantillon.

5.3.1 Fusion sous Ar/H₂ puis recuit au dessus de T_g

Le verre BX9 1-0 est fondu pendant 30 s (1000 °C, $T/T_g=1.57$) et recuit très légèrement au dessus de sa température de transition vitreuse (600 °C, $T/T_g=1.02$). Le recuit est réalisé en deux étapes (11 min puis 320 min supplémentaires) séparées par une trempe durant laquelle la coloration du verre a pu être observée (voir Tableau 5.3). L'évolution du spectre XANES au seuil K du cuivre est enregistrée pendant le traitement thermique.

Le verre est déjà coloré en rouge au bout de 11 min de recuit. A la fin du recuit plus long, le rouge est maintenu, mais il est difficile de comparer leur intensité. Entre la fusion et le recuit, le verre n'a pas été trempé donc la couleur n'a pas pu être observée. En revanche un essai préalable a permis de voir le rouge après 30 s de fusion à 980 °C suivie d'une trempe. Cette fusion, si elle est prolongée, décolore le verre.

La figure 5.2 montre l'évolution des spectres XANES au seuil K du cuivre au cours du traitement thermique. L'étape de fusion est trop courte pour réellement être suivie en XANES, aussi ce suivi concerne principalement l'étape de recuit.

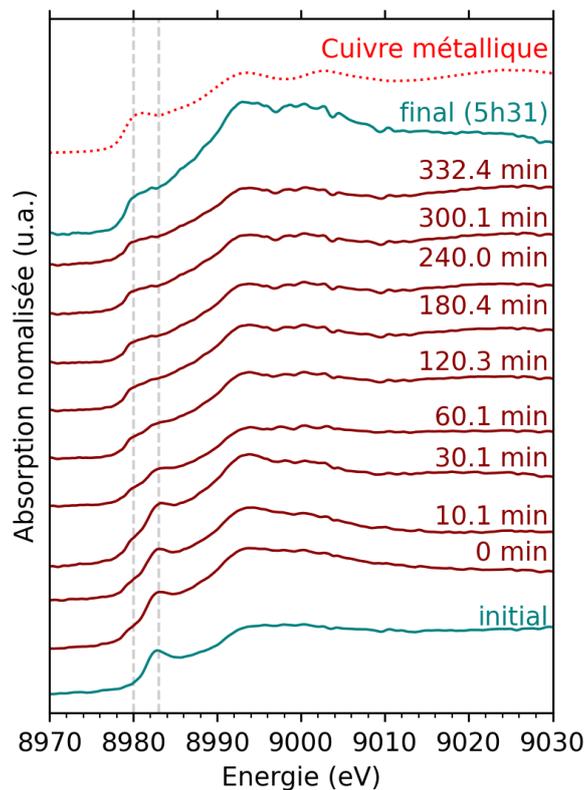


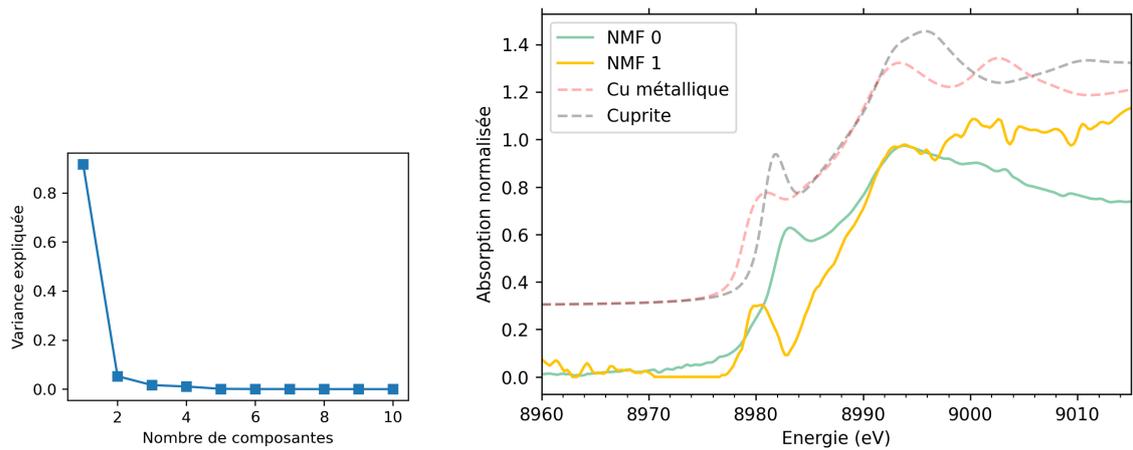
FIGURE 5.2 Suivis *in-situ* du spectre XANES au seuil K de Cu pendant le traitement thermique à 600°C sous Ar/H₂ du verre BX9 1-0. Les courbes tracées en bleues sont mesurées à température ambiante, celles en brun sont mesurées en température.

On constate l'apparition progressive d'un pic à 8980 eV, qui correspond à la cristallisation du cuivre métallique, et la disparition du pic à 8983 eV qui correspond aux ions Cu^+ . Dès le premier spectre enregistré lors du traitement thermique (noté 0 min), un léger épaulement à 8980 eV est constaté. La concentration de Cu^+ diminue donc pendant que la proportion de précipités de cuivre métallique augmente. Pour ce verre, le ratio $\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}_{\text{Tot}}}$ a été mesuré par RPE à 0.464 (voir partie 3.3.1). On considère que seules les réactions de réduction $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ et $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ peuvent avoir lieu puisque l'atmosphère utilisée est fortement réductrice. Aussi, une diminution de la proportion de Cu^+ indique de la réaction $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ est majoritaire. Comme près de la moitié du cuivre est sous forme Cu^{2+} initialement, cela implique que la réduction $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ est plus rapide que $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, ou que la majorité de Cu^{2+} est consommé dans les premières secondes du traitement thermique.

Le nombre important de spectres pour ce traitement thermique permet d'analyser leur variation à l'aide de la NMF. Le résultat de la PCA (Fig 5.3a) permet de sélectionner le nombre de composantes NMF à rechercher. Comme une seule variance expliquée est au dessus de 0.1, deux composantes seulement permettent de décrire les variations les plus importantes entre les spectres. Les composantes trouvées par l'analyse NMF sont montrées en Figure 5.3b et les coefficients de mélange dans les ajustement des spectres expérimentaux en Figure 5.3c. La composante NMF 0 (en vert) est proche du spectre XANES initial, puisqu'il s'agit d'un seuil avec un pic de préseuil à 8983 eV. La composante NMF 1 (en jaune) présente une oscillation avec un pic à 8980 eV suivie d'un creux à 8983 eV. Son augmentation au fil du recuit indique donc le remplacement du pic à 8983 par celui à 8980 eV. Cette forme est donc caractéristique de la réduction $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$.

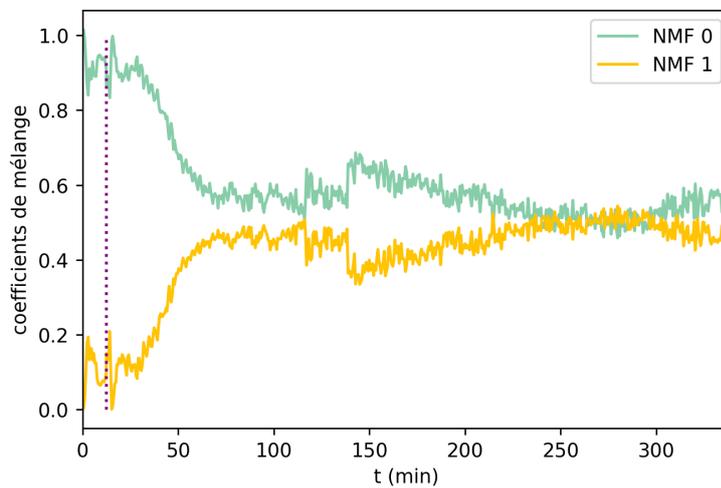
Au début du recuit, le coefficient de mélange de la composante NMF 1 est déjà à 0.1. Cela permet de rendre plus visible le fait qu'un épaulement est déjà présent à 8980 eV comme mentionné précédemment. L'évolution temporelle des coefficients de mélange montre un comportement globalement constant pendant 26.4 min, ce qui signifie que les spectres XANES ne varient pas pendant cette période. C'est ce qui est observé sur la Figure 5.2. Il est possible que la trempe réalisée au bout de 11 min de recuit prolonge cette période d'induction pendant laquelle les spectres ne varient pas. En effet, Bring [Bring *et al.*, 2006] explique que, dans le cas des striking sous air, les durées de striking doivent être prolongés si une trempe est réalisée entre la fusion et le striking.

Après cette période d'induction, la composante NMF 1 augmente rapidement et se stabilise à un maximum, pendant que la composante NMF 0 suit l'évolution inverse. L'ajustement avec une évolution qui suit l'équation $B - (B - A)\exp(-\frac{t}{\tau})$ est montré dans la Figure 5.4, avec B fixé à la valeur à l'équilibre et A à la valeur initiale. Ces ajustements permettent de mesurer un temps caractéristique τ de la réaction : 23 ± 0.6 min. Les résultats nous permettent de conclure que la réduction $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ et la cristallisation du cuivre métallique ne sont pas dissociés.



(a) Résultat de la PCA.

(b) Composantes NMF avec une décomposition à deux composantes.



(c) Evolution dans le temps des coefficients de mélange des composantes NMF dans l'ajustement des spectres XANES. Le trait vertical représente la trempe du verre (pour observation de la couleur), suivie de la reprise du recuit.

FIGURE 5.3 Analyse numérique par PCA puis NMF du suivi cinétique lors du traitement thermique sous Ar/H₂ du verre BX9 1-0.

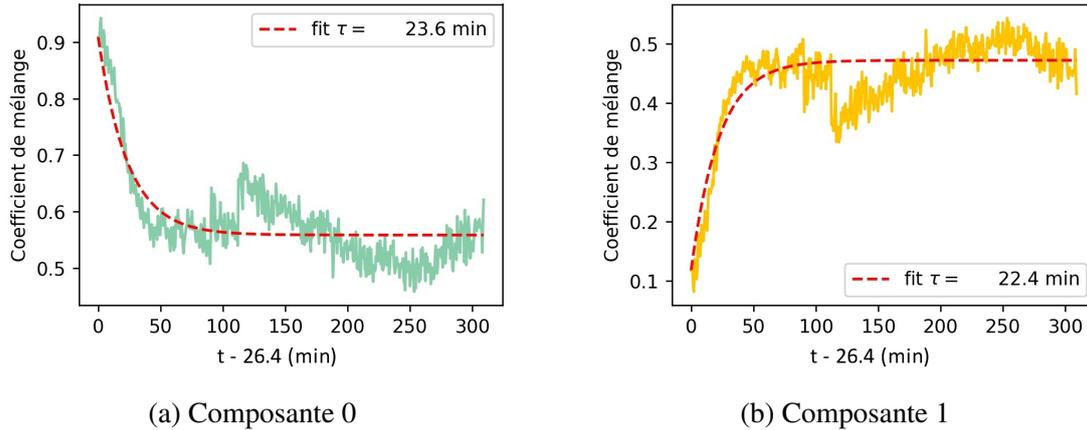


FIGURE 5.4 Ajustement des courbes temporelles des coefficients de mélange avec une fonction $B - (B - A)\exp(-\frac{t}{\tau})$

5.3.2 Pas de fusion sous Ar/H₂ et recuit au dessus de T_g

L'étape de fusion qui était initialement choisie pour imiter les fusion de céramistes, et limitée à 30 s pour ne pas perdre le signal XANES, laisse les spectres XANES inchangés ou presque dans les essais présentés plus haut. Cela interroge sur la nécessité de cette étape de fusion pour réduire le cuivre. L'essai présenté ici permet de suivre un recuit sans fusion préalable sous atmosphère réductrice.

Le verre CA60.10 est recuit sous Ar/H₂ à 900 °C (soit $T/T_g = 1.14$) pendant 116 min. Après ce recuit, le verre a pris une coloration rouge marquée. La Figure 5.5 montre l'évolution des spectres XANES au seuil K du cuivre. Dans la première minute du recuit, le pic de pré-seuil correspondant aux ions Cu⁺ à 8983 eV diminue fortement. C'est bien visible si l'on compare les spectres à 0 min et 1.6 min de recuit (Fig. 5.5). Ensuite, ce pic reste à peu près constant jusqu'à 20 min de recuit, puis disparaît progressivement. Par ailleurs un léger épaulement à 8980 eV, correspondant au cuivre métallique, apparaît dès 1.6 min de recuit. Il évolue peu jusqu'à 20 min, puis croît progressivement entre 20 min et 60 min. Le spectre évolue peu après 60 min, et le recuit est arrêté après 100 min.

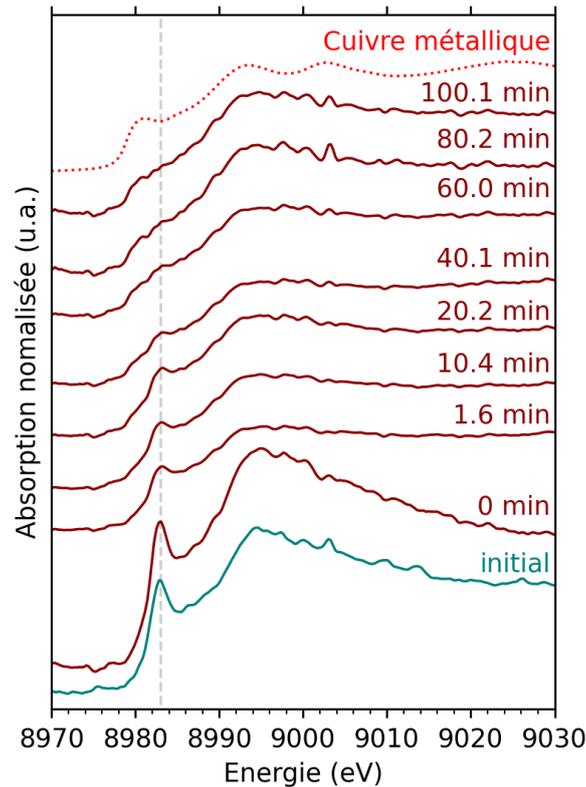


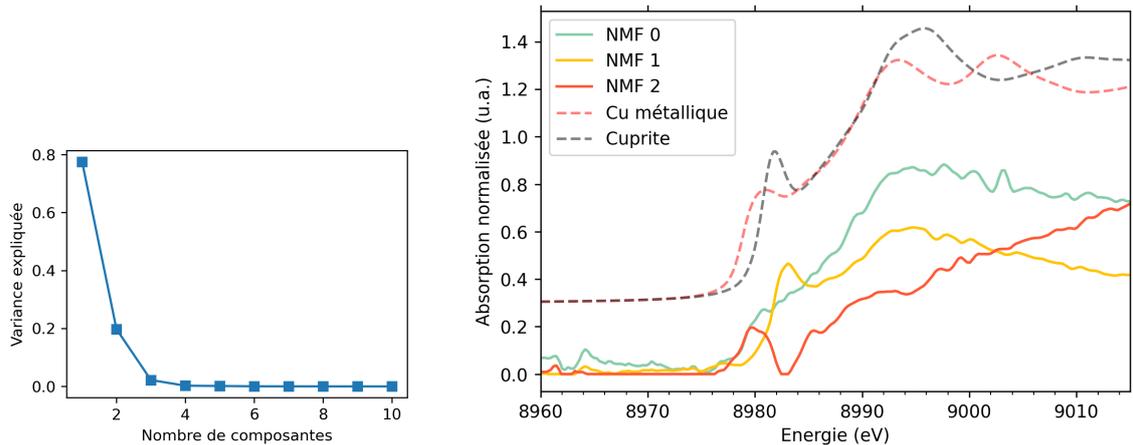
FIGURE 5.5 Suivis *in-situ* du spectre XANES au seuil K de Cu pendant le traitement thermique à 900°C sous Ar/H₂ du verre CA60.10. Les courbes tracées en bleues sont mesurées à température ambiante, celles en brun sont mesurées en température.

Pour cet essai, les spectres enregistrés présentent moins de variations dues aux effets de températures (bulles), et une analyse NMF est possible. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la Figure 5.6. Le résultat de la PCA (Fig. 5.6a) indique que les variations des spectres sont majoritairement expliquées par trois composantes (puisque deux variances expliquées sont au dessus de 0.1). Les trois composantes calculées par le programme NMF s'interprètent de la façon suivante :

- NMF 0 est un seuil avec un épaulement à 8980 eV. Sa contribution traduit donc la présence de cuivre métallique.
- NMF 1 est un seuil présentant un pic à 8983 eV. Son évolution traduit donc celle de la proportion d'ions Cu⁺.
- NMF 2 présente une oscillation avec une bosse à 8980 eV et un creux à 8983 eV. Comme précédemment (Fig. 5.3b), cela traduit le remplacement du pic de Cu⁺ par celui du Cu⁰.

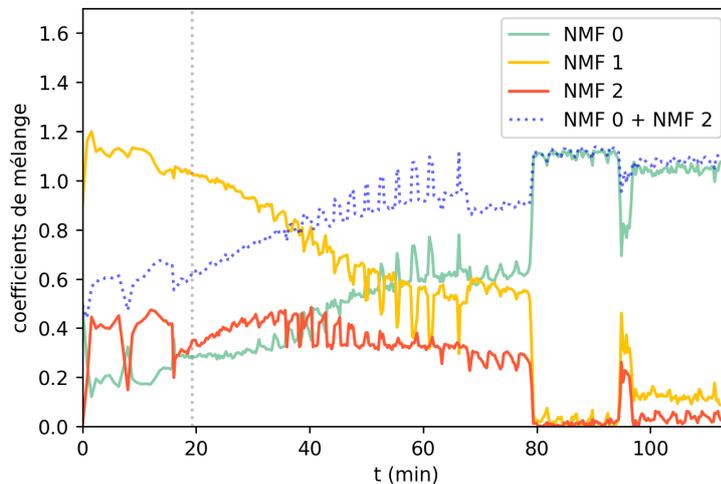
On voit que l'apparition du cuivre métallique est expliquée par le regroupement des composantes NMF 0 et NMF 2. C'est pourquoi dans la Figure 5.6c, l'addition NMF 0 + NMF 2 est également tracée. Elle permet de mieux représenter l'évolution temporelle de la contribution du cuivre métallique aux spectres XANES.

Sur la Figure 5.6c, les coefficients de mélange des différentes composantes dans les ajustements des spectres expérimentaux sont tracés en fonction du temps de recuit. Comme expliqué dans la partie 2.3.3, les évolutions ayant lieu dans les premières secondes ne peuvent pas être suivies avec cette analyse. Ainsi, la réduction rapide au début du recuit n'est pas concernée par ces courbes, qui traduisent les évolutions plus lentes qui arrivent ensuite.



(a) Résultat de la PCA.

(b) Composantes NMF avec une décomposition à deux composantes.



(c) Evolution dans le temps des coefficients de mélange des composantes NMF dans l'ajustement des spectres XANES. Le trait vertical indique le début de la portion prise dans les ajustements de la Figure 5.7. Les décrochages correspondent à un re-alignement du fil avec le faisceau.

FIGURE 5.6 Analyse numérique par PCA puis NMF du suivi cinétique lors du traitement thermique sous Ar/H₂ du verre CA60.10.

Comme observé sur la Fig. 5.5, avant 20 min de recuit les évolutions des coefficients de mélange restent à peu près constant, traduisant le fait que les spectres varient très peu.

Après 20 min, la composante NMF 1 qui décrit le pic de Cu^+ chute, tandis que l'addition NMF 0 + NMF 2, correspondant aux caractéristiques spectrales du cuivre métallique, augmente.

Cette période de 20 min pendant laquelle des spectres restent stables est à rapprocher de la période d'induction de 26 min avant la cristallisation observée dans l'essai présenté sur les Figures 5.2 et 5.3. La Figure 5.7 présente les ajustements des composantes NMF 1 et NMF 0 + NMF 2 avec une fonction $B - (B - A)\exp(-\frac{t}{\tau})$ (A fixé à la valeur initiale, B à valeur d'équilibre) sur la période entre 20 min et la fin du recuit. Les temps caractéristique τ mesurés ainsi sont 44.1 min pour la composante NMF 1 et 23.2 min pour la somme NMF 0 + NMF 2. Cette dernière valeur est très proche du temps caractéristique mesuré pour la réduction et cristallisation du cuivre pour l'essai avec fusion et recuit légèrement au-dessus de T_g (23 ± 0.6 min, Fig.5.4).

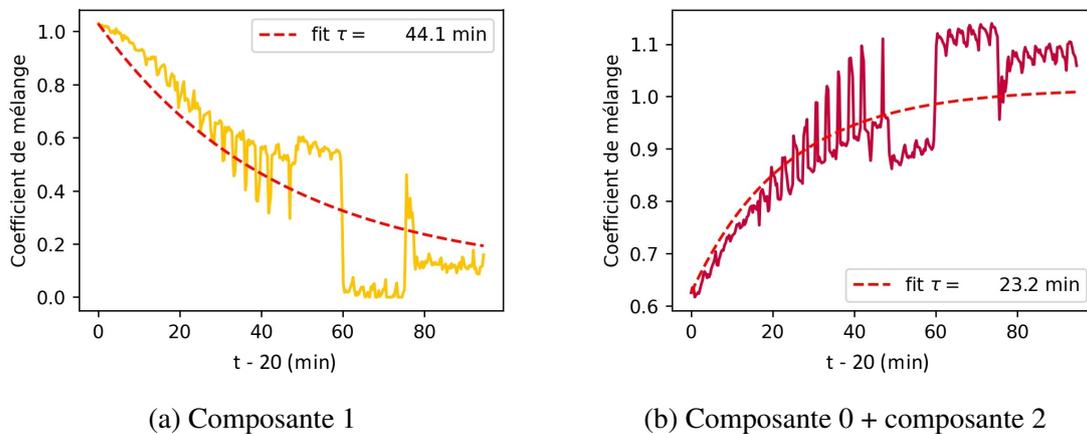


FIGURE 5.7 Ajustement des courbes temporelles des coefficients de mélange avec une fonction $B - (B - A)\exp(-\frac{t}{\tau})$.

Finalement, le recuit en atmosphère réductrice légèrement en dessous de la température de transition vitreuse se distingue par la réduction forte en début de recuit, qui est rapidement interrompue et ne reprend qu'au bout de 20 min en même temps que la cristallisation du cuivre métallique. On peut formuler l'hypothèse que dans les premières secondes du recuit (avant 1.6 min), un équilibre avec l'atmosphère est établi avec l'équilibre Cu^+/Cu^0 qui est rapidement déplacé vers Cu^0 . La cristallisation ne commence en revanche qu'après une période d'induction qui dure environ 20 min ici. Alors, la réduction $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ reprend, puisque la concentration de Cu^0 présent dans le verre diminue du fait de la cristallisation.

Les temps caractéristiques mesurés à partir de l'analyse NMF indiquent cependant que la diminution de la proportion de Cu^+ est moins rapide que la cristallisation. De plus, l'ajustement correspond moins bien à l'évolution de la composante NMF 1 dans la décomposition (Fig. 5.7a). On peut expliquer cela par la compétition des deux réactions $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ et $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, qui résultent en une évolution non exponentielle de la quantité d'ions Cu^+ .

5.4 Cristallisation de cuivre métallique dans le verre fondu

Les essais présentés dans la partie précédente ne permettent pas de déterminer si la cristallisation du cuivre peut commencer dans le verre à l'état fondu ou bien ne se produit que pendant les recuits. En effet, après une fusion courte suivie d'une trempe, on observe déjà de légères colorations rouges, qui sont renforcées par le recuit. Cependant il n'est pas possible de déterminer si la cristallisation a lieu dans le verre fondu ou lors de la trempe.

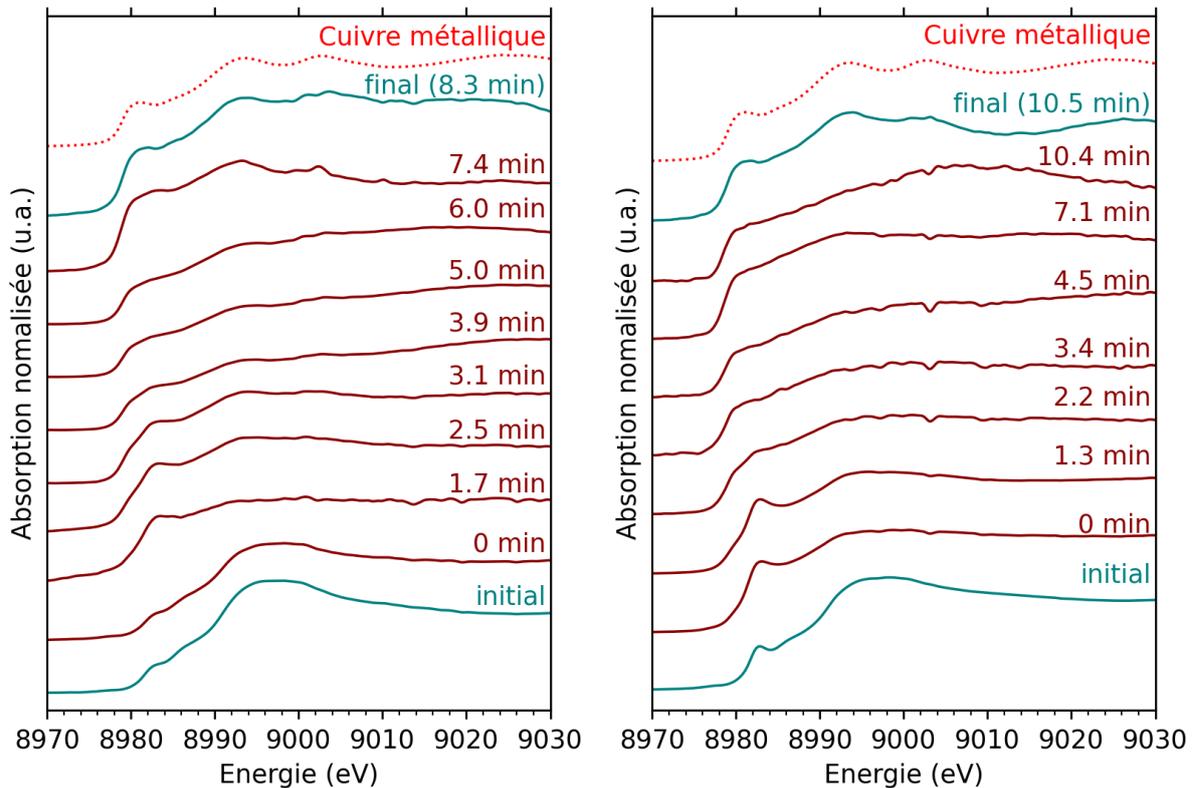
Pour les verres dilués en cuivre (moins de 2.5 mol% CuO), les fusions ont été limitées à 30s car le seuil XANES était systématiquement perdu très rapidement (quelques dizaines de secondes), et ne pouvait être retrouvé une fois le fil refroidi. Ainsi il est probable que le cuivre soit évaporé de l'échantillon, qui est très petit (épaisseur environ 300 μm), ou bien qu'il migre vers le platine du fil, quand la fusion est prolongée. Le céramiste R. Tichane notamment évoque que les décolorations de pièces de céramistes pour des cuissons à trop hautes températures ou trop longues seraient dues à l'évaporation de cuivre, mais sans vérification expérimentale [Tichane, 1998]. La perte du cuivre lors des fusions n'a, à ma connaissance, pas été scientifiquement reportée précédemment.

A cause de la perte du cuivre, il n'est pas possible, avec ce montage expérimental, de déterminer si dans les verres contenant moins de 2.5 mol% CuO, des nano-particules de cuivre peuvent cristalliser dans le verre à l'état fondu. Pour contourner le problème de disparition du cuivre, des verre contenant de grandes concentrations de cuivre initialement sont sélectionnés : PbCu 15-10 et NCu67.17, qui contiennent 15 et 17 mol% de CuO, respectivement. Ainsi, même si du cuivre sort du verre, il en reste suffisamment pour mesurer un signal XANES.

5.4.1 Mise en évidence de la cristallisation de cuivre métallique

La cristallisation du cuivre est constatée après quelques minutes lors de la fusion sous Ar/H₂ des verres Pb-Cu 15-10 et NCu67.17. Pb-Cu 15-10 est fondu à 872 °C ($T/T_g = 2.03$) et NCu67.17 est fondu à 1253 °C ($T/T_g = 3$). La cristallisation du cuivre est visible sur les suivis XANES *in situ* des deux graphes de la Figure 5.8 : après 2 min de fusion, les caractéristiques du spectre XANES du cuivre métallique commencent à apparaître. Il s'agit du pic de pré-seuil à 8980 eV et la première oscillation après le seuil à 9002.8 eV. Après 2 min de fusion, ces caractéristiques croissent et remplacent progressivement le spectre initial. Au bout de 8.3 min et 10.5 min respectivement, le spectre mesuré à froid est très similaire à celui du cuivre métallique massif. Cela indique que la grande majorité du cuivre est cristallisé sous forme de cuivre métallique. Un suivi de la vitesse d'apparition du cuivre par NMF est en revanche difficile à partir des spectres mesurés, car les signaux sont déformés, probablement à cause de bulles qui interceptent le faisceau. Après ces traitements thermiques, les verres sont rouge très foncés et opaque. On ne voit pas d'aspect métallique à la surface.

Pendant la fusion de NCu67.17, on constate la diminution de la concentration en cuivre dans le verre grâce à la variation de hauteur du seuil XANES, montrée dans l'annexe D (Fig. D.3). Pour la fusion de PbCu 15-10, à moins haute température, la hauteur du seuil varie peu entre le spectre initial et le spectre final, même si la hauteur du seuil a des fluctuations importantes dues aux difficultés de mesures.



(a) Fusion à 872 °C sous Ar/H₂ du verre PbCu 15-10.

(b) Fusion à 1253 °C sous Ar/H₂ du verre NCu67.17.

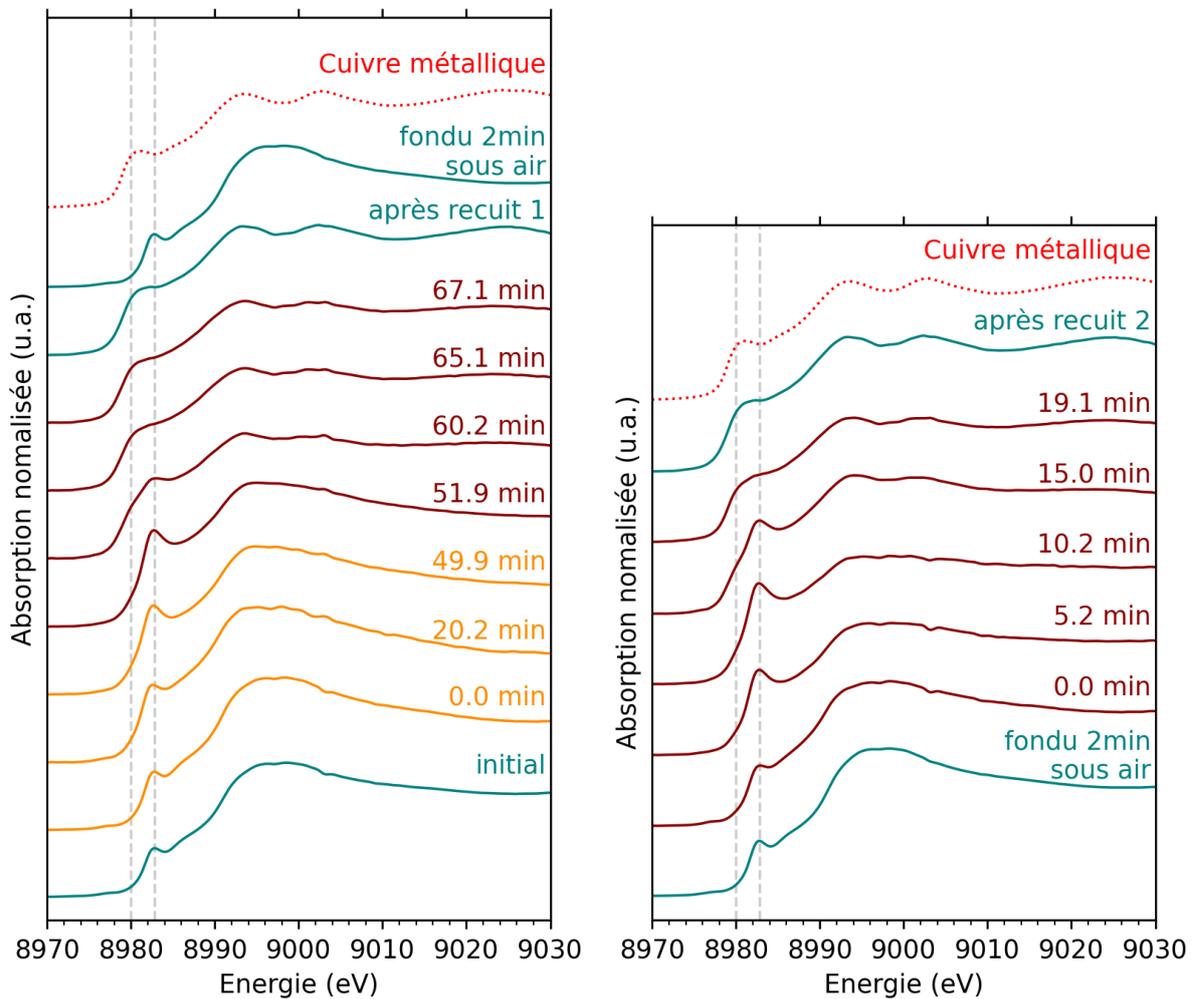
FIGURE 5.8 Suivis *in-situ* du spectre XANES au seuil K de Cu. Les courbes tracées en bleu sont mesurées à température ambiante, celles en brun sont mesurées en température.

5.4.2 Suivi cinétique et cyclabilité

Le verre NCu67.17, qui contient 17 mol% de CuO, est d'abord recuit sous Ar/H₂, 51 min à 597 °C ($T/T_g = 1.41$). La température est ensuite augmentée à 783 °C ($T/T_g = 1.86$), pendant 16 min ce qui a permis de voir d'avantage d'évolutions sur le suivi XANES. A la fin de cette première fusion, le verre a pris une coloration rouge marquée. Une fusion sous air de 2 min à 1235 °C ($T/T_g = 2.9$) permet de le décolorer complètement. Une deuxième fusion à 783 °C maintenu pendant 20 min permet de retrouver la coloration rouge.

La Figure 5.9 montre le suivi des spectres XANES. Pendant le premier traitement thermique (Fig.5.9a), on constate que le pic des ions Cu⁺ à 8983 eV augmente lentement pendant la

première étape à 593 °C. Après l'augmentation de la température de recuit à 793 °C, ce pic décroît fortement et est remplacé en quelques minutes par le pic de pré-seuil du cuivre métallique à 8980 eV. La première oscillation après le seuil à 9002.8 eV, caractéristique du cuivre métallique, devient également visible. Le spectre mesuré à froid après ce premier traitement thermique est très proche de celui du cuivre métallique massif, ce qui indique que la grande majorité du cuivre se trouve à l'état métallique. La fusion de 2 min sous air permet de retrouver le même spectre XANES que celui du verre initial. Pendant le deuxième cycle (Fig 5.9b), le pic associé à Cu^+ augmente dans un premier temps, avant de diminuer en étant remplacé par les pics associés à Cu^0 . Le spectre mesuré à froid après ce deuxième traitement thermique est à nouveau quasiment identique à celui du cuivre métallique massif.



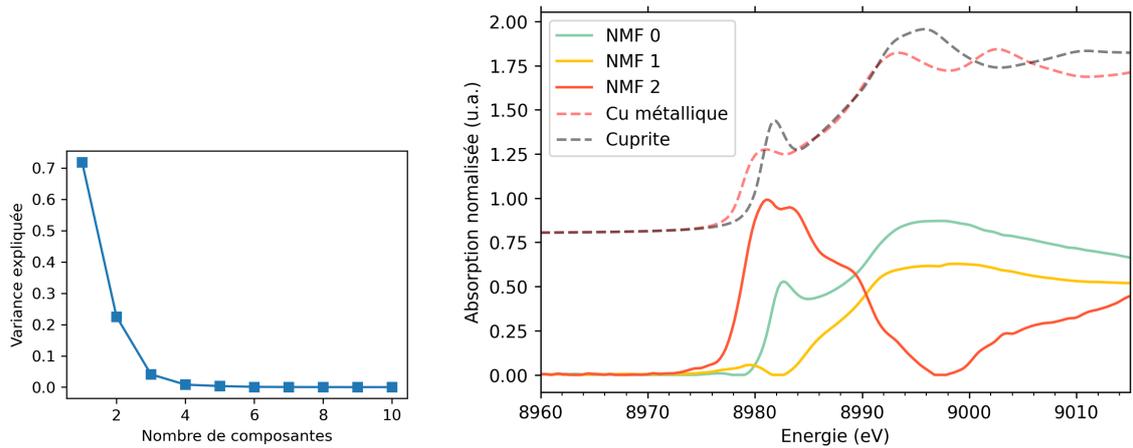
(a) Recuit à 593 puis fusion à 783 °C sous Ar + (b) Deuxième fusion à 783 °C après la refonte à 2% H_2 l'air.
du verre NCu67.17, et refonte à l'air.

FIGURE 5.9 Suivis *in-situ* du spectre XANES au seuil K-Cu. Les courbes tracées en bleu sont mesurées à température ambiante, celles en orange ou brun sont mesurées en température (orange à 593 °C, brun à 783°C).

Ce traitement thermique comporte suffisamment de spectres, qui ne sont pas trop déformés, ce qui permet de réaliser une analyse des cinétiques de leur évolution à l'aide de la factorisation NMF. Les résultats de cette analyse sont montrés en Figure 5.10. Le résultat de la PCA indique que trois composantes expliquent la majorité des variations des spectres (puisque deux variances expliquées sont au-dessus de 0.1, Fig. 5.10a). Les composantes trouvées (Fig. 5.10b) sont interprétées de la façon suivante :

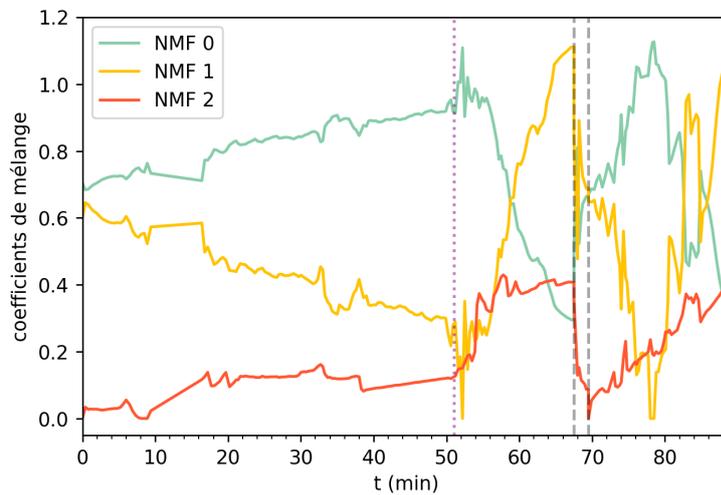
- NMF 0 est un seuil présentant un pic à 8983 eV. Son évolution traduit donc celle de la proportion d'ions Cu^+ .
- NMF 1 est un seuil sans pic de préseuil. Remplacer NMF 1 par NMF 0 par exemple traduit donc l'apparition d'ions Cu^+ .
- NMF 2 est composé des pics caractéristiques du cuivre métallique. En effet, cette composante présente le pic de pré-seuil à 8980 eV et une bosse après le seuil à 9002.8 eV. On voit sur la Figure 5.11 que cette composante est construite de telle sorte à ce qu'ajoutée à la composante NMF 1, le spectre obtenu se rapproche de celui du cuivre métallique.

Les évolutions au cours du traitement thermique des coefficients de mélange de ces trois composantes NMF, tracées sur la Figure 5.10c, reflètent les évolutions décrites qualitativement plus haut. La première étape à 593 °C est une réduction lente pendant laquelle la proportion de Cu^+ augmente : on voit la composante NMF 0 (en vert) croître pendant que NMF 1 (en jaune) décroît. Ces deux composantes s'échangent à nouveau avec l'étape à 793 °C, puisque le pic de Cu^+ disparaît. La fusion sous air ramène les coefficients de mélange à leur valeur initiale, ce qui reflète bien le fait que le spectre initial est retrouvé. Lors de la deuxième étape à 793 °C, la composante NMF 0 croît puis décroît rapidement, puisque le pic de Cu^+ croît puis décroît ; tandis que NMF 1 suit l'évolution inverse à nouveau. La vitesse de croissance et de décroissance de ce pic de Cu^+ pour les différentes étapes de traitement thermique est évaluée avec des régressions linéaires puisque les coefficients de mélange en fonction du temps forment plus ou moins des droites. Les résultats de ces régressions sont présentés dans le Tableau 5.4.



(a) Résultat de la PCA.

(b) Composantes NMF avec une décomposition à trois composantes.



(c) Evolution dans le temps des coefficients de mélange des composantes NMF dans l'ajustement des spectres XANES. Le trait violet (pointillés) représente le passage du 593 °C à 783 °C. La zone entre les traits gris (tirets) correspond à la fusion sous air.

FIGURE 5.10 Analyse numérique par PCA puis NMF du suivi cinétique lors du traitement thermique sous Ar/H₂ du verre NCu67.17.

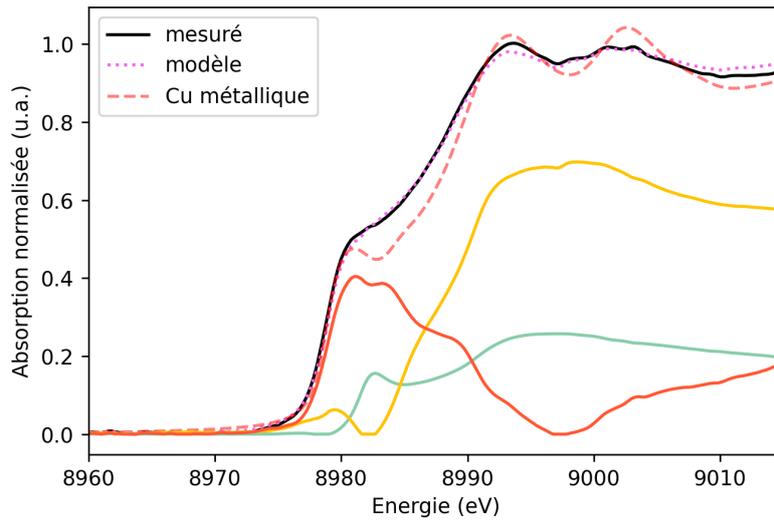


FIGURE 5.11 Ajustement du spectre expérimental avec les composantes NMF à la fin du premier traitement thermique.

La composante NMF 2 quant à elle, qui reflète l'apparition du cuivre métallique, augmente légèrement avec l'étape à 593 °C du premier traitement thermique, mais reste peu marquée. Le passage à 793 °C provoque le développement rapide de la composante NMF 2. Elle retombe proche de zero lors de la fusion sous air, et augmente à nouveau avec le deuxième recuit. Les vitesses d'apparition du cuivre métallique pour les différentes étapes sont évaluées avec l'ajustement des évolutions temporelles des coefficients de mélange avec une fonction $B - (B - A)exp(-\frac{t}{\tau})$ (A fixé à la valeur initiale, B à la valeur d'équilibre). Les résultats sont présentés dans la Figure 5.12.

étape (min)	composante NMF 0				composante NMF 1				composante NMF 2
	0-51	51-67	70-78	78-89	0-51	51-67	70-78	78-89	70-89
température (°C)	593	783	783	783	593	783	783	783	783
pente (min ⁻¹)	0,005	-0,052	0,054	-0,072	-0,007	0,068	-0,076	0,096	0,018
R ²	0,95	0,95	0,89	0,83	0,95	0,95	0,87	0,79	0,93

TABEAU 5.4 Résultat des ajustement des courbes temporelles des coefficients de mélange avec une fonction affine, sur les différentes étapes du traitement thermique. Les durées des étapes font référence à la Figure 5.10c.

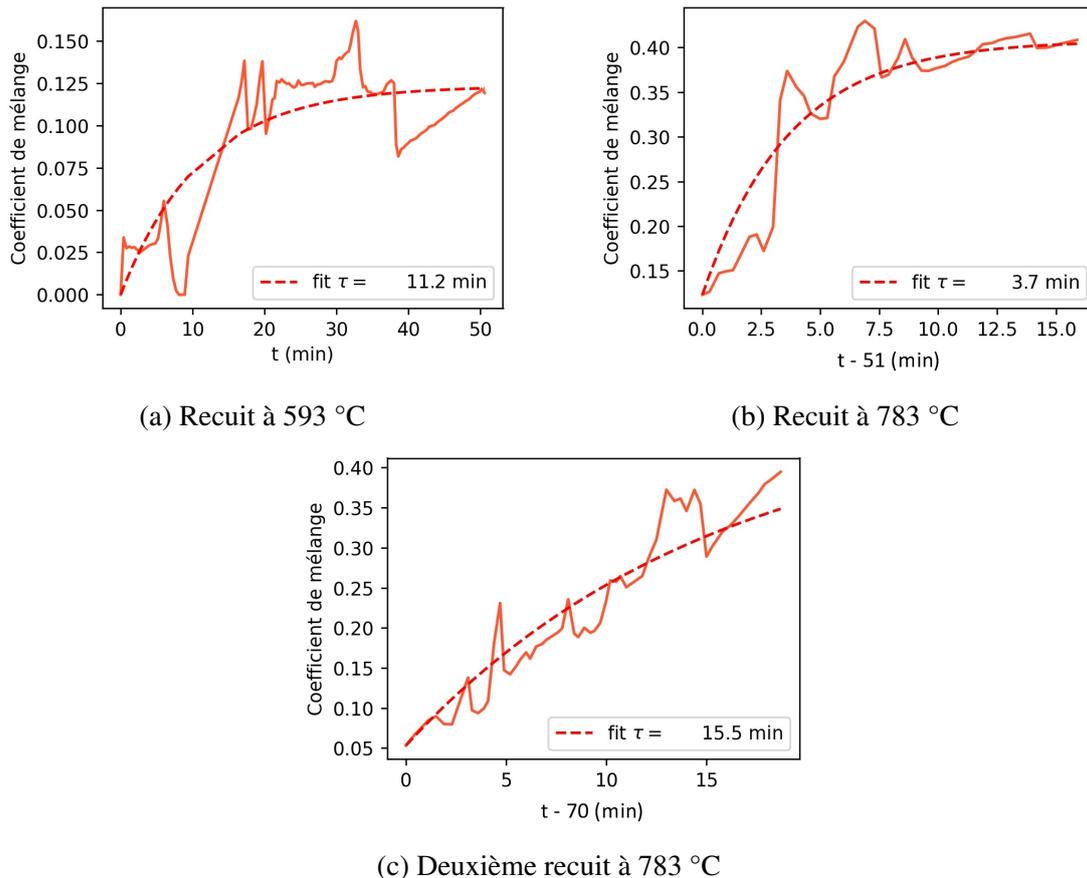


FIGURE 5.12 Ajustement des courbes temporelles du coefficient de mélange de la composante NMF 2 avec une fonction $B - (B - A)\exp(-\frac{t}{\tau})$.

Les régressions linéaires du Tableau 5.4 montrent des vitesses d'évolution du pic de Cu^+ dix fois plus lentes à 593 °C qu'à 783 °C. Les vitesses de disparition du pic de Cu^+ sont légèrement plus importantes lors de la deuxième fusion que lors de la première. Cependant l'ajustement est moins bon pour la deuxième, et la différence de vitesse est sans doute trop faible pour être significative dans ce cas. Les ajustement pour la composante NMF 2 (Fig 5.12) montre que lors de la deuxième fusion, l'apparition du cuivre est environ quatre fois plus lente que lors de la première. Une raison à cela peut être une différence dans l'état d'oxydation du cuivre au début de la première (à $t=51$ min) et de la deuxième fusion (à $t=70$ min). En effet, au début de la première fusion une partie du cuivre est déjà réduit (pendant la première étape à 593 °C).

Finalement, cet essai permet de montrer, pour un verre très concentré en cuivre, que l'apparition de la coloration peut être répétée après une décoloration par fonte sous air. La vitesse de cristallisation du cuivre métallique est sans doute ralentie lors de la deuxième fusion, mais un essai avec exactement les mêmes conditions au premier et au deuxième traitement thermique serait préférable pour évaluer cela. La hauteur des seuils XANES à la fin des deux fusions successives est quasiment identique, ce qui indique que le phénomène de disparition du cuivre n'est pas visible ici. Cela contraste avec le traitement thermique de la Figure 5.8b,

qui est une fusion du même verre à plus haute température. Le fait que la concentration de cuivre ne diminue pas pendant le traitement thermique indique que le ralentissement de la cinétique lors de la deuxième coloration n'est pas due à la baisse de concentration du cuivre.

L'augmentation de la proportion de Cu^+ au début de ces deux étapes montre que la réduction $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ prédomine sur $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ en début de traitement thermique. C'est l'inverse qui était observé pour les recuits (partie 5.3). Lorsqu'ensuite le pic de Cu^+ diminue au profit des pics du cuivre métallique, la réduction $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ prédomine sur $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, peut-être parce qu'il n'y a plus de Cu^{2+} dans le verre.

5.5 Cristallisation simultanée de Cu^0 et Cu_2O dans un verre concentré en cuivre

Dans cette partie, la composition PbCu 15-10 a de nouveau été utilisée. Il s'agit cette fois de tester si une fusion sous atmosphère fortement réductrice Ar/H_2 réalisée à une température peu élevée peut permettre une réduction partielle du cuivre, contrairement à l'essai présenté en Figure 5.8a, qui permettait d'avoir la majorité du cuivre sous forme métallique. L'idée est de tester si avec cette composition, qui ressemble à celle de verres archéologiques colorés par de la cuprite, il est possible de voir une cristallisation de cuprite. La fusion est donc réalisée à 700°C ($T/T_g = 1.63$), sous Ar/H_2 . Elle est suivie d'un recuit juste au dessus de la transition vitreuse à 450°C ($T/T_g = 1.04$), sans changer d'atmosphère. Le résultat coloré est rouge vif.

5.5.1 Suivi XANES *in situ*

La Figure 5.13 montre l'évolution des spectres XANES au seuil K de Cu pendant le traitement thermique à 700 puis 450°C sous Ar/H_2 . Pendant l'étape à 700°C , l'intensité du pic dû aux ions Cu^+ à 8983 eV augmente (Fig. 5.13), ce qui indique une réduction $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$. La Figure D.4 présentée en annexe permet de voir que ce pic n'apparaît pas avec des fusions à 700°C sous air et sous azote N_2 , où au contraire on constate la cristallisation de tenorite CuO .

Pendant la deuxième étape, le recuit à 450°C , la forme du spectre après la raie blanche ne varie pas (pas d'apparition du pic à 9002.8 caractéristique du cuivre métallique), tandis que le pic de pré-seuil est progressivement décalé vers les petites énergies. Le maximum de ce pic à la fin du recuit, c'est-à-dire quand les spectres ne varient plus, est à la même énergie que le maximum du pic de pré-seuil de la cuprite. Cependant il est légèrement plus large. Cela fait penser qu'une contribution du pic de pré-seuil du cuivre métallique est possible.

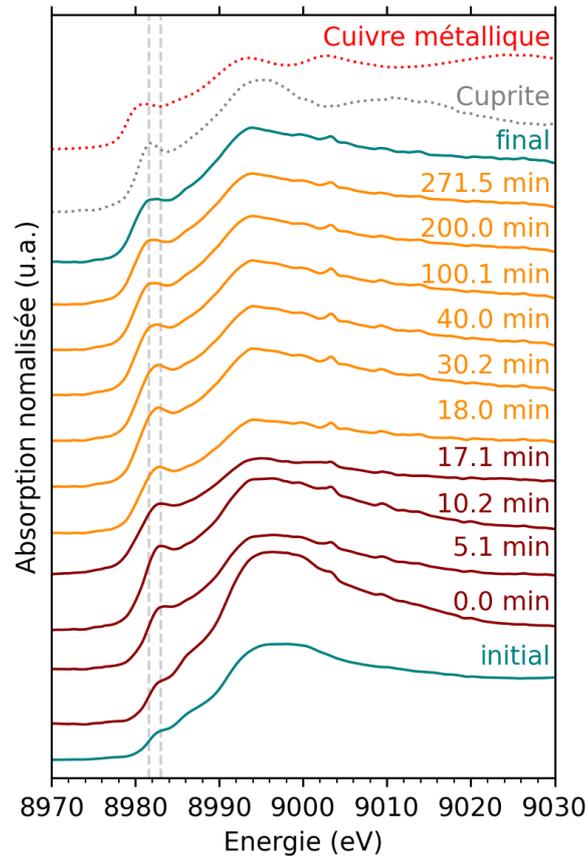
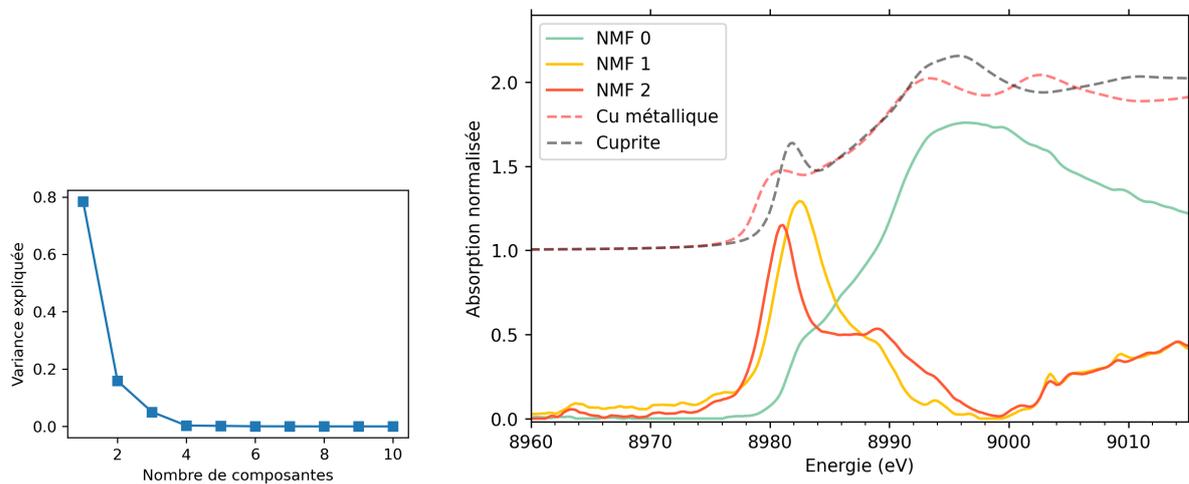


FIGURE 5.13 Suivis *in-situ* du spectre XANES au seuil K-Cu pendant le traitement thermique sous Ar/H_2 du verre PbCu 15-10. Les courbes tracées en bleu sont mesurées à température ambiante, celles en brun ou orange sont mesurées en température (brun à $700\text{ }^\circ\text{C}$, orange à $450\text{ }^\circ\text{C}$).

L'analyse par PCA puis NMF de ce suivi temporel est regroupé dans la Figure 5.14. Le résultat de la PCA indique que trois composantes expliquent la majorité des variations des spectres XANES. Les composantes trouvées (Fig. 5.14b) sont interprétées de la façon suivante :

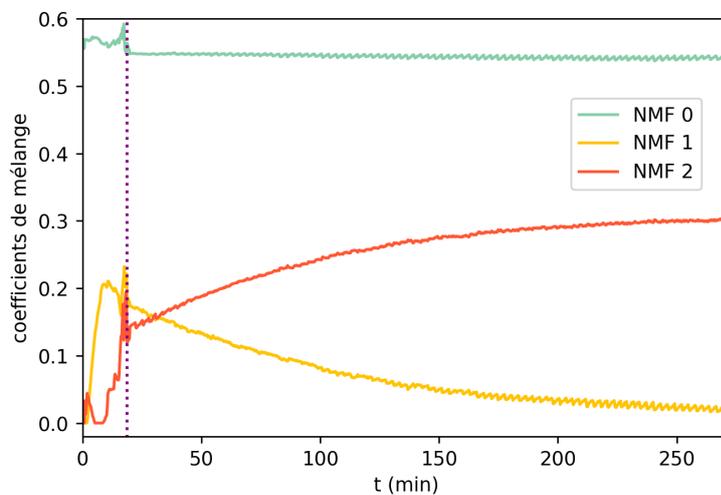
- NMF 0 est un seuil peu structuré vu qu'il n'a pas de pic de pré-seuil.
- NMF 1 est un pic de pré-seuil correspondant à la position du pic dû aux ions Cu^+ .
- NMF 2 est un pic de pré-seuil dont la position du maximum correspond à celle du pic de pré-seuil du cuivre métallique. Sa forme est cependant plus fine que celle du cuivre métallique. Cela fait penser que son augmentation peut correspondre à la cristallisation conjointe de cuprite et de cuivre métallique.

L'évolution temporelle des coefficients de mélange (Fig.5.14c) montre que la composante NMF 0 varie très peu dans les ajustements. Dans l'étape à 700°C, la composante NMF 1 augmente rapidement. Elle commence cependant à diminuer avant le changement de température, tandis que NMF 2 augmente. Après la baisse de la température, l'échange de NMF 1 et NMF 2, qui correspond au décalage du pic de pré-seuil vers les petites énergies, se poursuit.



(a) Résultat de la PCA.

(b) Composantes NMF avec une décomposition à quatre composantes.



(c) Evolution dans le temps des coefficients de mélange des composantes NMF dans l'ajustement des spectres XANES. Le trait violet (pointillés) représente le passage du 700 °C à 450 °C, à t = 17 min.

FIGURE 5.14 Analyse numérique par PCA puis NMF du suivi cinétique lors du traitement thermique sous Ar/H₂ du verre PbCu 15-10.

L'ajustement de ces évolutions avec une fonction $B - (B - A)\exp(-\frac{t}{\tau})$ (A fixé à la valeur initiale, B à la valeur d'équilibre) est montrée dans la Figure 5.15. Cela permet de mesurer un temps caractéristique τ de la cristallisation à 450 °C : 94 ± 4 min.

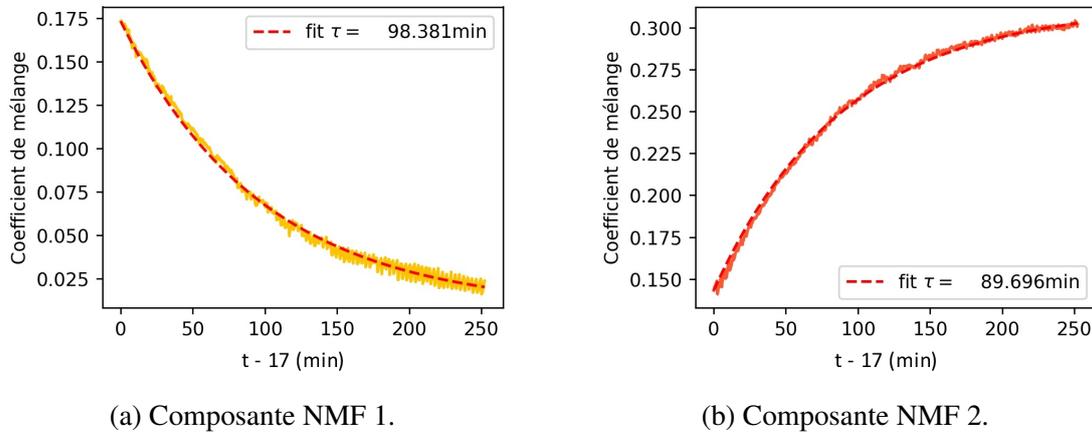


FIGURE 5.15 Ajustement des courbes temporelles des coefficients de mélange pendant le recuit à 450 °C avec une fonction $B - (B - A)\exp(-\frac{t}{\tau})$.

5.5.2 Identification des cristaux formés

Les spectres XANES font penser à la cristallisation de cuprite, peut-être en même temps que la cristallisation de cuivre métallique. L'analyse par diffraction des rayons-X du verre contenu dans le fil à la fin du traitement thermique, présenté dans la Figure 5.16, permet de confirmer que de la cuprite est apparue, mélangée avec du cuivre métallique. Le spectre Raman de l'échantillon à la fin du traitement thermique est montré dans la Figure 5.17. Il est comparé aux cristaux de référence et au même verre fondu à 700 °C sous air. Le cuivre métallique ne produit pas de signal Raman, cette technique ne permet donc pas de le détecter. On retrouve la présence de cuprite comme attesté par le diffractogramme. En plus de cela, les pics causés par la tenorite sont visibles en Raman, bien qu'absents du diffractogramme. C'est probablement parce que la tenorite cristallise principalement en surface qu'elle est détectée par le Raman, dont le faisceau est focalisé sur la surface du verre, et non détectée en diffraction des rayons-X. La cristallisation d'une partie du cuivre sous forme de tenorite souligne le fait que la baisse de température permet une réduction seulement partielle du cuivre. La tenorite est également détectée en Raman dans le verre fondu sous air à 700 °C.

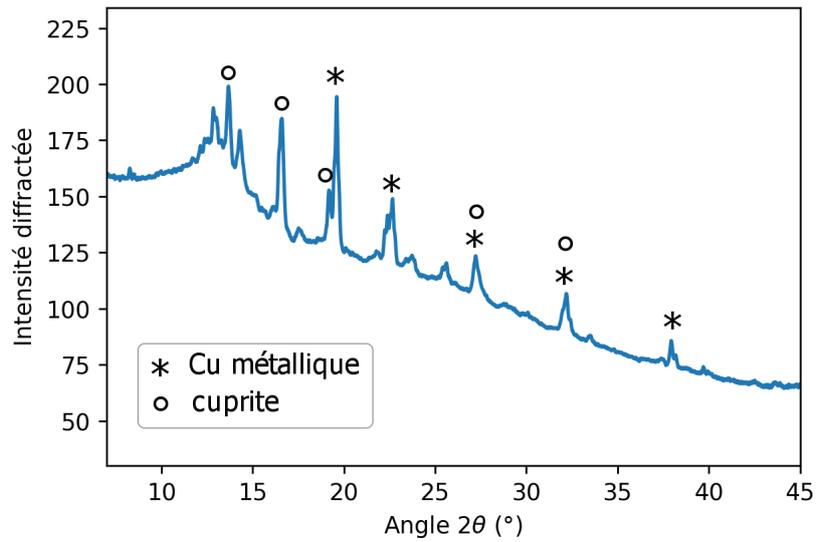


FIGURE 5.16 Diffractogramme de rayons-X (anode Mo) du verre PbCu 15-10 resté dans le fil chauffant à la fin du recuit à 700 puis 450 °C.

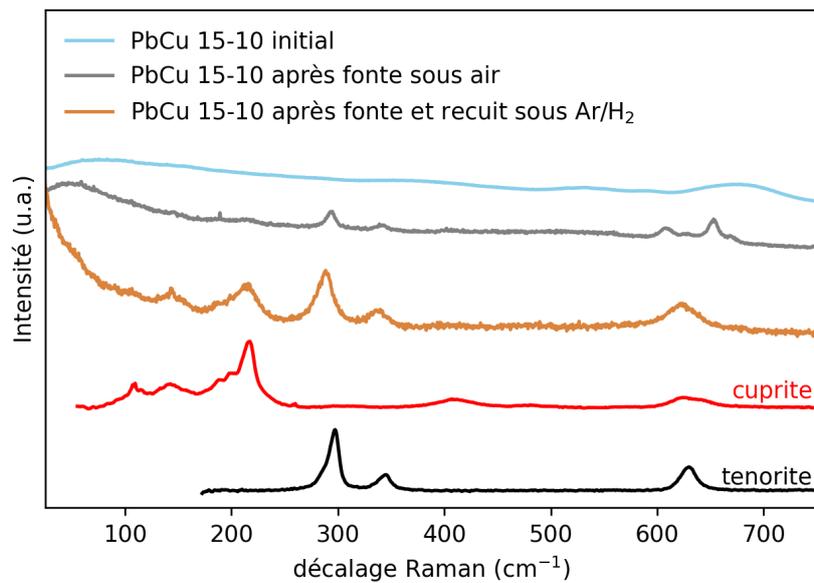


FIGURE 5.17 Spectres Raman des verres restés dans les fils chauffants à la fin des traitements thermiques et de composés de référence.

5.6 Discussion et conclusion du chapitre

L'évolution du redox et de la cristallisation du cuivre a été étudiée dans des verres en interaction avec une atmosphère fortement réductrice pendant différents traitements thermiques, par suivi XANES *in situ* et analyses numérique NMF. La cristallisation du cuivre a pu être suivie lors de recuits proches de la transition vitreuse des verres peu concentrés en cuivre, précédés ou non d'une fusion de 30s dans cette même atmosphère réductrice Ar+2%H₂. Nous avons pu montrer qu'il n'était **pas nécessaire de fondre le verre** sous atmosphère réductrice pour obtenir la précipitation de cuivre métallique, qui est observée également pour un recuit proche de T_g sans fusion préalable. Les temps caractéristiques τ pour **l'apparition du cuivre métallique proche de T_g restent proches de 23min** pour les essais réalisés, et semblent indépendants de la composition. La mobilité des porteurs de charge dans ces verres est donc suffisante pour permettre la réduction du cuivre à cette vitesse, sur une épaisseur de quelques centaines de microns. Les vitesses de coloration sont bien plus importantes que celles évaluées dans le cas de striking sous air proche de T_g , qui peuvent durer plusieurs heures avant le début de la coloration (voir chapitre 4). Lors des recuits proches de T_g , la cristallisation commence après une période d'induction mesurée entre 20 et 26 min selon les essais. On peut avancer l'hypothèse que cette période correspond à la relaxation des contraintes dans la structure du verre, qui vient d'être brusquement refroidi.

Ce chapitre montre également que la **cristallisation du cuivre dans un verre dans l'état liquide** est possible sous Ar/H₂, puisqu'elle a été observée pour des verres concentrés en cuivre à 783°C, 872°C et 1253°C. Contrairement aux recuits proches de T_g , la réduction $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ prédomine sur $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ au début de ces fusions sous atmosphère réductrice.

La coloration du verre par cristallisation dans l'état fondu est **cyclable**, c'est-à-dire qu'à partir d'un verre rouge qui est décoloré par une fonte sous air, la coloration rouge et la cristallisation du cuivre sont retrouvées avec une deuxième fusion sous Ar/H₂. L'apparition du cuivre métallique est plus rapide que pour les recuits proches de T_g , ce qui est attendu. On trouve une vitesse beaucoup moins importante pour le deuxième cycle que pour le premier. Cependant les conditions n'ont pas été exactement identiques, ce qui gêne l'interprétation. Pour évaluer la cyclabilité répétée, de nouveaux essais devraient être réalisés.

Alors qu'une fusion à 872°C mène à la cristallisation du cuivre en quelques minutes pour un verre concentré en cuivre et en plomb PbCu 15-10, **abaisser la température** à 700°C permet d'obtenir une **réduction modérée du cuivre**, et d'augmenter la proportion de Cu^+ . Un recuit proche de la T_g de ce verre permet ensuite de **cristalliser Cu_2O et Cu^0 mélangés**. La vitesse de cristallisation est environ quatre fois moins grande ($\tau=94\pm 4\text{min}$) que la cristallisation de Cu^0 proche de T_g dans les verres moins fondants ($\tau \approx 23\text{min}$). Cette différence de vitesse

est expliquée, du moins en partie, pas la plus faible température du recuit. Elle interroge néanmoins sur la vitesse de cristallisation de la cuprite par rapport à celle du cuivre métallique. Étudier la dépendance en température de ces différentes vitesses de cristallisation permettrait de mieux les comparer, en comparant les énergies d'activation effectives de ces processus.

D'autre part, on note que cette réduction modérée du cuivre conduisant à la cuprite est rendue possible par une température de fusion et de transition vitreuses très basses ($T_g=429$ °C). Dans la composition, c'est principalement le plomb et la forte concentration de cuivre qui permettent cela. Or ces concentrations sont très souvent associées aux colorations due à la cuprite dans les échantillons archéologiques (voir Partie 1.7.4). On peut formuler l'**hypothèse que le rôle de cet ajout de plomb est d'abaisser les températures de fusion suffisamment pour permettre une réduction modérée avec une fusion à basse température**, ce qui permet la cristallisation de cuprite lors du recuit. Pour évaluer cette hypothèse et déterminer si l'ajout de plomb a un autre rôle que celui de fondant, il serait intéressant de suivre le même traitement thermique avec un verre de même T_g et sans plomb. Le verre NCu67.17 correspond à cette description, puisqu'il a une T_g de 420 °C grâce à sa forte proportion de sodium.

Une des principales difficultés expérimentales rencontrées a été la perte du cuivre de nos échantillons peu concentrés, lors de fusions prolongées. Deux interprétations sont possibles : la **volatilisation** du cuivre vers l'atmosphère ou bien la **migration du cuivre vers le platine**, avec lequel il forme un alliage. Pour les glaçures sur céramique au cuivre en réduction, il est courant de voir une décoloration des parties fine de la glaçure ou des pièces entières. Robert Tichane [Tichane, 1998] mentionne qu'une cuisson à trop haute température ou excessivement prolongée conduit à une décoloration des pièces, et attribue cela à la volatilisation du cuivre, mais sans vérifications expérimentales. D'un autre côté, on observe régulièrement au laboratoire des contaminations au cuivre provenant de creusets ayant servi aux synthèses de verres au cuivre. Cela indiquerait que le cuivre peut facilement migrer vers le platine. Selon Demichev *et al.* [Demichev *et al.*, 2017], l'ion Cu^+ est plus mobile dans le verre que Cu^{2+} . Sa volatilisation ou migration pourrait donc être liée à son état redox et favorisée par des cuisson en réduction. Il serait intéressant de comparer pour les mêmes traitements thermique sous air et sous atmosphère réductrice comment la perte du cuivre est modifiée. Également, pour des échantillons massifs, évaluer l'évolution des concentrations proche de la surface de contact avec l'atmosphère réductrice et avec le platine pourrait permettre de déterminer s'il s'agit d'une volatilisation ou de la migration vers le platine. S'il s'agit d'une volatilisation, mieux la caractériser permettrait d'éviter les décoloration des pièces de céramique.

PARTIE C

OUVERTURE SUR L'ÉTUDE DE VERRES ROUGES ET ORANGE ANTIQUES

Dans les parties précédentes, nous avons étudié la spéciation du cuivre dans des verres oxydés selon la concentration de cuivre, de plomb et d'étain ajoutés à ces derniers, mais également les différentes étapes de la réduction et de la cristallisation du cuivre dans des verres en réduction, apportée par un agent réducteur interne ou l'atmosphère du traitement thermique. Un seul exemple de réduction partielle du cuivre conduisant à la cristallisation de cuprite, et non uniquement de cuivre métallique, est obtenu dans les résultats précédent. Les colorations dues à la cuprite sont pourtant souvent observées dans les verres archéologiques. L'étude d'échantillons anciens peut donc donner des pistes de compréhension concernant la maîtrise du redox du cuivre dans les verres et sa cristallisation.

La partie C est séparée en deux chapitres. Dans le premier, rédigé en anglais, un article publié dans une issue spéciale du journal *Heritage* est reporté. Les aspects de composition et de micro-structure de six tesselles de mosaïque colorées au cuivre provenant de la villa romaine de Noheda sont étudiés. Le rôle de la concentration du plomb et du cuivre est en particulier discutés. Dans un second chapitre, des résultats préliminaires de reproduction sont présentés, qui s'attachent notamment à comprendre l'influence de la concentration de cuivre et de plomb dans le contrôle du redox et la cristallisation, pendant une fusion en atmosphère réductrice.

Chapitre 6

Article - Étude comparative de tesselles antiques romaines rouges et orange : rôle du plomb et du cuivre dans la formation de la couleur

Titre anglais : Comparative Investigation of Red and Orange Roman Tesserae : Role of Cu and Pb in Colour Formation

Auteurs : Cécile Noirot, Laurent Cormier, Nadine Schibille, Niolas Menguy, Nicolas Trcera et Emiliano Fonda.

Publication : Heritage 2022, 5(3), 2628-2645 **Lien :** <https://doi.org/10.3390/heritage5030137>

Résumé : Cette étude vise à caractériser des tesselles de mosaïque en verre rouges et orange de la villa romaine de Noheda (Espagne), datant du 4^{ème} siècle. A cause du nombre limité d'analyse disponibles sur des matériaux anciens, beaucoup de questions restent en suspens concernant les procédés de production pendant la période romaine. Six échantillons ont été sélectionnés pour leur diversité de teinte, dont deux présentant des rayures de rouge et d'orange. Les différences dans la spéciation du cuivre ont été examinées par spectroscopie d'absorption des rayons-X et comparées aux variations de couleur et aux variations de composition obtenues par EPMA. La forme et la taille des cristaux colorants a pu être examinée à l'aide de les microscopies électroniques à balayage et en transmission. La couleur rouge-marron est due à des nano-particules de cuivre métallique et correspond à un groupe [bas Cu/bas Pb] souvent décrit dans la littérature. Les bandes et les tesselles orange sont colorées par des nanoparticules d'oxyde de cuivre Cu₂O avec Cu⁺ restant dans le verre, et ont de plus grandes proportions de Cu. Les analyses de compositions révèlent que le même verre de base est utilisé pour les bandes rouges et orange, avec un ajout de Cu, Sn, Pb et probablement Fe. De plus, à partir de nos résultats et d'un bilan de la littérature, un groupe de verres [haut Cu/bas Pb] permet de souligner la variabilité des compositions observées pour les couleurs dues à la cuprite.

Abstract : This study aims at the characterisation of red and orange glass tesserae from the 4th-century Roman villa of Noheda (Spain). Due to the limited number of analyses available for such ancient materials, many questions remain unanswered about the production processes in the Roman period. Six samples were chosen for their hue variations, including two samples showing banded patterns of red and orange. Differences in copper speciation were investigated by X-ray absorption spectroscopy and compared with colour and compositional variations obtained by EPMA. The shapes and sizes of colouring crystals could be investigated using scanning and transmission electron microscope imaging. The brown-red colour is due to metallic copper nano-particles and corresponds to a low-copper and low-lead group usually described in the literature. The orange samples and bands are coloured by copper oxide Cu_2O nanoparticles with remaining Cu^+ in the glass and have greater contents of Cu. Compositional analyses reveal that the same base glass is used in the red and orange bands with additions of Cu, Sn, Pb and probable Fe. Furthermore, based on our results and on the literature review, a high-copper low-lead group of glasses highlights the variability of compositions observed in cuprite colours.

6.1 Introduction

Ancient glasses coloured by the precipitation of copper have attracted the attention of researchers due to their frequent occurrence but also because they are challenging to produce. The production of red/orange glasses requires excellent control of the melting conditions, in particular the furnace atmosphere, the melting temperature and the cooling treatment, as well as the glass composition with the possible use of reducing agents (Fe, Sb, Sn) and lead. Colourations vary from bright red and brown-red to orange, and the colour quality depends on the size of micrometric or even nanometric crystals that can be either metallic copper or cuprite (Cu_2O). Most studies concerning the synthesis of red colouration using copper have been dedicated to transparent glasses [Bring *et al.*, 2006; Căpâpînă, 2005; Quaranta *et al.*, 2004] or glazes [Colomban et Schreiber, 2005; Cuvelier *et al.*, 2012; Wakamatsu *et al.*, 1989], while investigations of opaque glasses mainly concern the analysis of ancient samples. Nevertheless, there are a few articles that address the reproduction of opaque glasses : Drünert *et al.* [Drünert *et al.*, 2018] reproduced German medieval brown glasses coloured by metallic copper particles, and Ahmed and Ashour [Ahmed et Ashour, 1977, 1980; Cable et Smedley, 1987] were able to produce orange opaque glasses with dendritic cuprite crystals.

The precipitation of copper as a colouring agent in glasses has been reported as early as the mid 15th century BCE as glass beads and amulets in Mesopotamia [Barber *et al.*, 2010; Vandiver, 1982], and since the mid 14th century BCE in Egypt [Barber *et al.*, 2010]. Since then, copper red has been found in numerous areas and various time periods. Orange and red glass beads from the 5th–1st centuries BCE have been reported in South Asia (India, Thailand, and Sri Lanka) [Dussubieux *et al.*, 2013; Klysubun *et al.*, 2011; Welter *et al.*, 2007],

with both Cu_2O and Cu^0 colourations. Cuprite red was also very popular in enamel work in the Celtic period (4th–1st century BCE) [Brun *et al.*, 1991] and the early Middle Ages in Europe [Freestone *et al.*, 2003]. Roman mosaic tesserae and glass sectilias (4th century BCE–4th century CE) have been extensively studied, mostly from sites in Italy [Bandiera *et al.*, 2020; Barber *et al.*, 2010; Barca *et al.*, 2016; Boschetti *et al.*, 2017; Maltoni et Silvestri, 2018; Santagostino Barbone *et al.*, 2008; Tesser *et al.*, 2020] but also from other parts of the Roman Empire (Gallo-Roman and Hispano-Roman glasses) [Brun *et al.*, 1991; Schibille *et al.*, 2020]. Both red and orange colours are observed in these mosaics, and copper is found as metallic precipitates or Cu_2O crystals. Early Christian and Byzantine mosaics still use red glass tesserae [Adlington *et al.*, 2020; Brun *et al.*, 1991; Fiori, 2015; Schibille *et al.*, 2020; Shugar, 2000; Silvestri *et al.*, 2014]. In medieval Europe (12th–16th century CE), copper red was mainly used for stained glass windows as a thin layer on top of or sandwiched between layers of uncoloured glass [Farges *et al.*, 2006; Kunicki-Goldfinger *et al.*, 2014]. Colouration of glazes on ceramics by metallic copper nano-particles can be traced back to the Chinese Tang dynasty (7th–10th century CE) [Li *et al.*, 2016b] and experienced a revival in China in the 18th century, as well as in Europe through Orientalism [Maxwell, 2017]. Before the 17th century CE, virtually all red glasses were coloured by copper, with only a few exceptions such as the Lycurgus Cup, coloured by silver-gold alloy nano-particles [Barber *et al.*, 2010].

Currently, copper red in stained glass windows, transparent objects and ceramic glazes is only used in artisanal and artistic productions due to the challenge of controlling the final product, which makes it a costly material as a good achievement is not guaranteed. In industrial productions, cheaper but more toxic Cd(S,Se) pigments are preferred, but they produce vivid, transparent orange and red hues. All modern copper reds are coloured by metallic copper nanoparticles, unlike ancient samples in which occurrences of cuprite are common.

In this study, tesserae from the Roman villa of Noheda (Cuenca, Spain, dated to the 4th century CE) are analysed, focusing on the microstructure of the colouring pigments. The base glass characteristics and possible provenance of the mosaic tesserae from Noheda have been discussed in detail in an earlier publication [Schibille *et al.*, 2020]. The site is remarkable because it hosts one of the largest floor mosaics found from the Roman period, displaying mythological scenes and containing numerous red and orange glass tesserae. Samples in this study were selected for their colour variations and texture. Indeed, Roman tesserae often show non-homogeneous colours, with streaks or even stripes of various hues of red, orange and colourless glasses [Bandiera *et al.*, 2020; Barca *et al.*, 2016; Maltoni et Silvestri, 2018; Santagostino Barbone *et al.*, 2008; Tesser *et al.*, 2020]. Streaks are also observed in early Christian and Byzantine glass tesserae [Shugar, 2000; Silvestri *et al.*, 2014] and early Anglo-Saxon glass beads [Peak, 2013]. This aspect of colour texture has been poorly investigated, even though it can shed new light on glass making processes and techniques, including redox control during firing. This study investigates the colour heterogeneity in opaque red and orange

glasses and its links with glass composition and copper precipitation. This can help decipher what technology was mastered in the Roman world in the 4th century.

6.2 Materials and Methods

6.2.1 Samples description

Six glass tesserae from the Roman villa of Noheda (Spain), dated from the fourth century, were selected from a batch of seventy-four different red and orange tesserae. The selection covers the whole range of orange (samples 70 and 66) to “sealing wax red” (samples 14 and 29), as well as striated samples (25 and 62) showing alternated orange and red stripes. The presence of more than one colour in the same sample could reveal information on the manufacturing processes. Chemical compositions using LA-ICP-MS analysis were previously published [Schibille *et al.*, 2020]. Four of the tesserae are natron-type glasses (14, 29, 66, 70), while the two striated tesserae (25, 62) have magnesium and potassium oxide in excess of 1.5%, suggesting the incorporation of plant ash [Lilyquist et Brill, 1993]. All the glasses have a relatively high Fe content, while the orange tesserae have additionally high Cu and Pb concentrations. The selected samples were cut in the middle and the cross-sections were polished down to 1/4 micron diamond paste. The samples are shown in Figure 6.1.

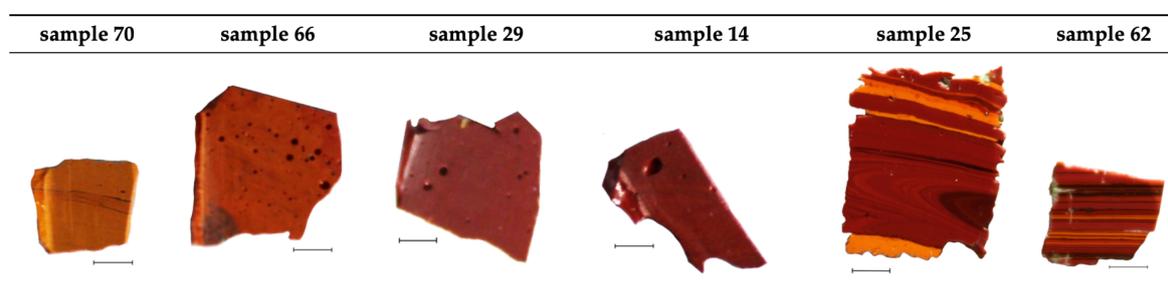


FIGURE 6.1 Photos of the studied samples. All scale bars correspond to 2mm.

6.2.2 Composition analyses

Quantitative elemental analysis were performed using a Cameca SX100 electron probe micro analyser (EPMA) at the CAMPARIS facility (Sorbonne Université, Paris, France), equipped with 5 wavelength-dispersive spectrometers. The energy resolution of the spectrometers is sufficient to separate lead M and sulphur K lines. A set of well-characterized minerals were used as standards for calibration. References for the alkali, aluminium and silicon were albite, diopside and orthose. Metallic Cu and SnO₂ are references for Cu and Sn. Other references include BaSO₄, MnTi and PbS. Operating conditions for line scans and point analysis were : accelerating potential 15 kV, beam current 10 nA and beam size 20 μm, with limited counting

time to limit the alkali migration and at the same time small enough to study composition variations across stripes.

6.2.3 X ray absorption spectroscopy

XANES (X-ray absorption near edge structure) spectra at the Cu K-edge were recorded on the SAMBA beamline at the Soleil synchrotron facility (Saint-Aubin, France) using a Si(220) double crystal monochromator [Fonda *et al.*, 2012]. Data were collected in total fluorescent yield mode. The beam size was 300×300 (μm)². A Cu metallic foil was used for the energy calibration (first inflection point of the edge set to 8978.9 eV) [Bearden et Burr, 1967]. The edge energy was determined at the first derivative maximum position of the main absorption edge, and spectra were normalized with linear pre- and post-edge background functions. Finally, spectra were corrected from self-absorption based on the measured composition (EPMA), revealing self-absorption effects for samples 66 and 70 and no effects for samples 14 and 29. All the data analysis was performed using the Athena software [Ravel et Newville, 2005].

The beam size on SAMBA beamline was too large to discriminate the fine stripes in samples 25 and 62. Evaluation of redox by μ -XANES was thus performed at the Cu $L_{2,3}$ -edge on the LUCIA beamline at SOLEIL [Vantelon *et al.*, 2016]. The beam size was narrowed down to 5×200 (μm)². Striped samples were placed so that the stripes were parallel to this rectangular beam; this way the beam would hit only one colour at a time. A Kohzu five-component double crystal monochromator was used, with total fluorescence yield as detection. The energy was calibrated by setting the edge (derivative of the first maximum) of the XANES spectrum of tenorite CuO to 931.2 eV [Thakur *et al.*, 2010]. The linear pre-edge normalisation function and a three-order polynomial fit on the post-edge area were used. The value of the polynomial fit was fixed at the edge step. Only L_3 -edge XANES spectra are presented since they exhibit a better signal/noise ratio than L_2 -edge XANES spectra.

6.2.4 Electronic imaging

SEM (scanning electron microscope) images were acquired using a Zeiss Ultra 55 field emission gun, at an acceleration voltage of 15 keV. The working distance of 7.5 mm was chosen so that energy dispersive X-ray spectrometry (EDXS) measurements were possible along with imaging. Backscattered electron (AsB, Angle Selective Backscatter electrons) or secondary electron (SE2) detection modes were used to investigate the microstructure. EDXS point analysis was performed using an EDXS QUANTAX system equipped with a silicon drift detector XFlash 4010 (Bruker). The particle diameter distributions were deduced by a simple threshold treatment in ImageJ, and the mean diameter was taken as the maximum of the histogram. Note that the sizes are given by SEM images, which can cause a slight overestimation due to the electronic interaction volume. The sizes measured here are nonetheless coherent

with those of crystals detected by TEM. No additional smaller crystals were observed in TEM, which implies that the surface density of particles determined by SEM imaging is a correct evaluation.

Electron transparent foils were prepared using a focused ion beam (FIB) on a FIB ZEISS Neon 40EsB instrument. FIB sections were analyzed via transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL 2100 F Schottky emission gun instrument operating at 200 kV in combination with an UltraScan 4000 Gatan CCD camera and an energy dispersive X-ray detector with 140 eV resolution for elemental mapping. Selected area electron diffraction (SAED) patterns were recorded to identify the structure of the crystals.

6.3 Results

6.3.1 Monochrome tesserae with orange or red colour

XANES spectra at Cu K-edge

The Cu K-edge XANES spectra of the monochrome tesserae are shown in Figure 6.2. The comparison of the spectral features in the near-edge region with those of crystalline compounds provides information on the copper speciation. Five peaks can be distinguished: A (8980 eV), B/B' (8981.6/8983 eV), C (white line, 8994 eV) and D (9002.8 eV). Peaks A and D are characteristic features of metallic copper. Peaks B and B' correspond to the low-energy pre-edge peak due to $1s \rightarrow 4p$ transitions in Cu(I). The speciation shifts this transition from slightly lower energy (peak B in cuprite) to slightly higher energy (peak B' for dissolved Cu^+ ions). Note that peaks A, B and B' are due to the same $1s \rightarrow 4p$ transition, with different positions indicative of the environment of copper [Farges *et al.*, 2006; Rothe *et al.*, 1998]. In tenorite (CuO), this transition is further shifted to higher energy values (8986 eV), and this peak position is thus associated with Cu^{2+} species [Farges *et al.*, 2006].

In the red tesserae (samples 14 and 29), peaks A, C and D are shared with the spectrum of metallic copper, with only a 1 eV blueshift from the bulk copper foil white line (peak C). Peaks A and D in particular indicate the presence of metallic copper (Cu^0) in samples 14 and 29. The presence of peak B' in red samples reflects the presence of Cu^+ ions, with a larger proportion in sample 29 than in sample 14, indicated by a more pronounced peak.

In contrast, for orange tesserae (samples 66 and 70), only peaks B (8981.6 eV) and C (8995.5 eV blueshifted compared to red samples) are observed. The position and relative intensity of these two peaks match exactly those observed for cuprite Cu_2O . This unambiguously indicates that a large majority of copper ions in these samples are Cu^+ species and that they are located in cuprite crystals. The assignment of red to metallic copper and orange to cuprite is also consistent with X-ray diffraction, as seen in Figure E.1.

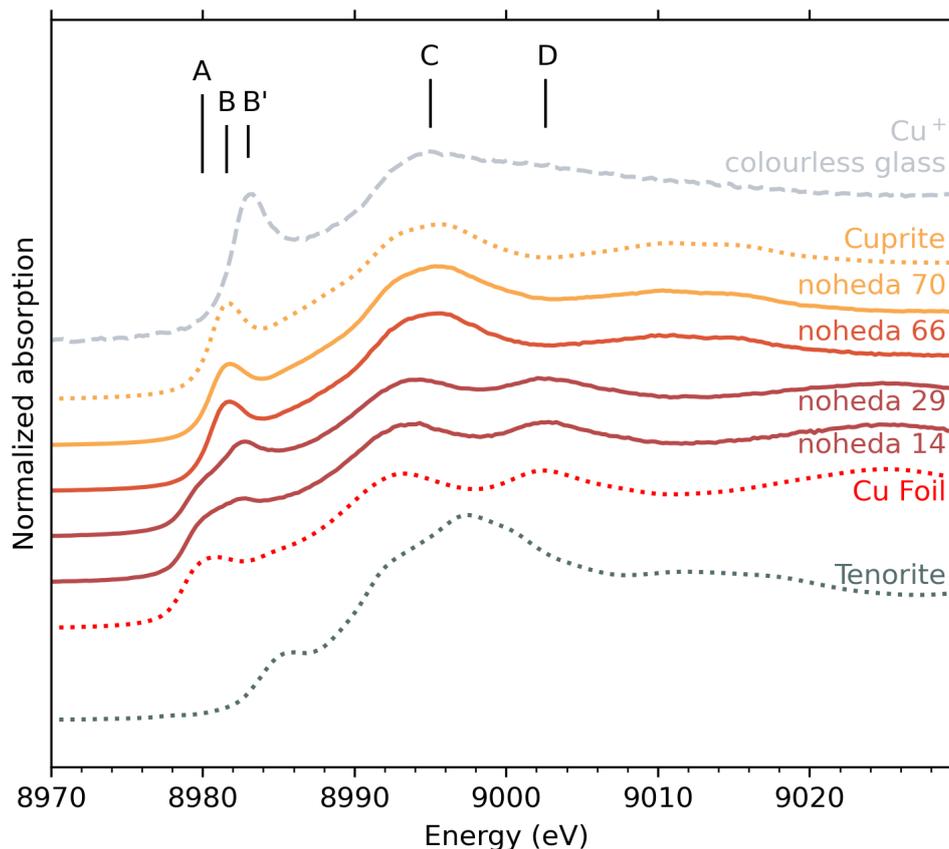


FIGURE 6.2 XANES spectra at Cu K-edge of tesserae with orange (Noheda 70 and 66) and red (Noheda 29 and 14) colours, compared with reference material. Vertical shifts were arbitrarily added for better reading.

In order to quantify the different speciations of copper that coexist in the tesserae, fits using linear combination of reference spectra were used. The references used in the fits were metallic copper and cuprite. To account for Cu^+ ions incorporated in the glass (as opposed to a crystalline environment such as cuprite), the spectrum of a transparent glass containing copper was used (Figure 6.2, top curve). A reference spectrum accounting for Cu^{2+} ions did not improve the fit, which indicates that copper is only found in reduced states. The simulated spectra show good agreement with the experimental spectra, and the results of the fits are presented in Table 6.1 and Figure E.2. For samples 70 and 66, only cuprite is detected. For samples 29 and 14, 75 to 82 % of Cu atoms are located in metallic precipitates, with Cu^+ ions remaining in the glassy matrix.

	Cuprite	Cu Foil	Cu ⁺ colourless glass	R factor of fit
Noheda 70	1	-	-	0.0027
Noheda 66	1	-	-	0.0008
Noheda 29	-	0.75	0.25	0.0013
Noheda 14	-	0.82	0.18	0.0009

TABLEAU 6.1 Results of linear combination used to fit the sample spectrum using reference spectra. R factor of fit represents the goodness-of-fit value, defined as $\frac{\Sigma(data-fit)^2}{\Sigma(data)^2}$. The lower the R value, the better the fit.

Microstructure

SEM images of the orange and red samples (Figure 6.3) reveal crystals embedded in the glass. The major difference between the orange and red tesserae is the size and the number density of crystals. To compare the size and number of particles, a threshold treatment on the images was performed. In the red sample (n. 29), the crystal diameter varies in the 450–750 nm range, and the surface density of particles is estimated to be $0.06 \text{ particles} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. The orange sample (n. 70) displays crystals with a greater diversity of diameters, ranging from 310 to 750 nm, with additional larger interlaced copper-rich crystals as seen in the center of the image in Figure 6.3b. The characteristic size for these large crystals is estimated to be around $1 \mu\text{m}$. The surface density of particles for sample 70 is evaluated as $0.47 \text{ particles} \cdot \mu\text{m}^{-2}$, which is almost ten times the number surface density of the red tesserae (n. 29). This surface density of particles excludes the zone with large interlaced crystals. EDX analyses indicate that the dense crystals which appear as white dots on the SEM images in both samples are copper-rich phases. However, this method does not determine whether it is metallic copper or cuprite. For the red and orange tesserae, crystals are heterogeneously distributed. For instance, in the diagonals of the two SEM images, we can see elongated zones with particle depletion. Moreover, EDX analyses reveal that these zones correspond to glasses with lower copper contents compared to the mean composition of the zones that contain particles.

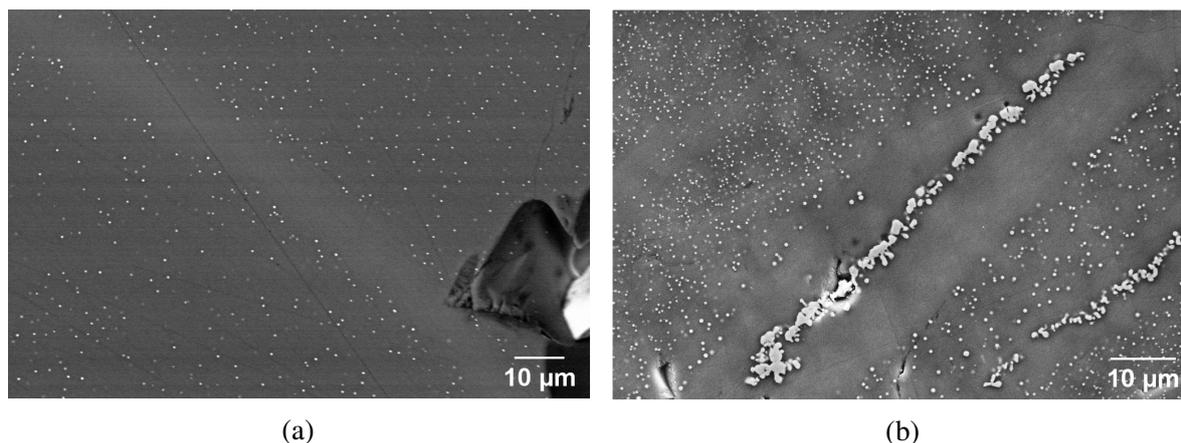


FIGURE 6.3 SEM imaging of (a) red sample 29 in AsB detection and (b) orange sample 70 in SE2 detection.

6.3.2 Striated tesserae

Chemical composition variations

For striped tesserae 25 and 62, composition profiles were measured by EPMA along a line scan crossing the stripes perpendicularly. In Figure 6.4, the variations in composition along the profiles are plotted, with a picture showing the colour variations as a guide. In both cases, the composition profiles show two main compositions, spatially distributed to form zones of high-lead/high-copper content, alternating with zones having lower lead and copper contents. The zone repartition essentially matches the orange and red stripes, with some exceptions discussed below.

Red stripes roughly correspond to the low-lead/low-copper zones, and the orange stripes are associated with the high-lead/high-copper zones. However, the composition change is insufficient to discriminate chemical evolutions between dark red regions and paler, “wax” red regions. Though less pronounced, the concentrations of other elements also show some variations between the different zones. Compared to the red regions, the orange regions show a trend towards depletion of S, K, Ca and Mg (and possibly Na) and an increase in Fe and Sn.

In sample 25, a more complex behaviour can be observed in a red region located between the depths of 350 and 1380 µm. This zone is distinct from the other red zones described earlier, as it has a low copper, but a high lead content. Surprisingly, no colour contrast is evident in this specific zone compared to the adjacent red area beyond 1380 µm. Rather, an orange to red contrast is observed at 350 µm depth, correlated with the strong change in copper content.

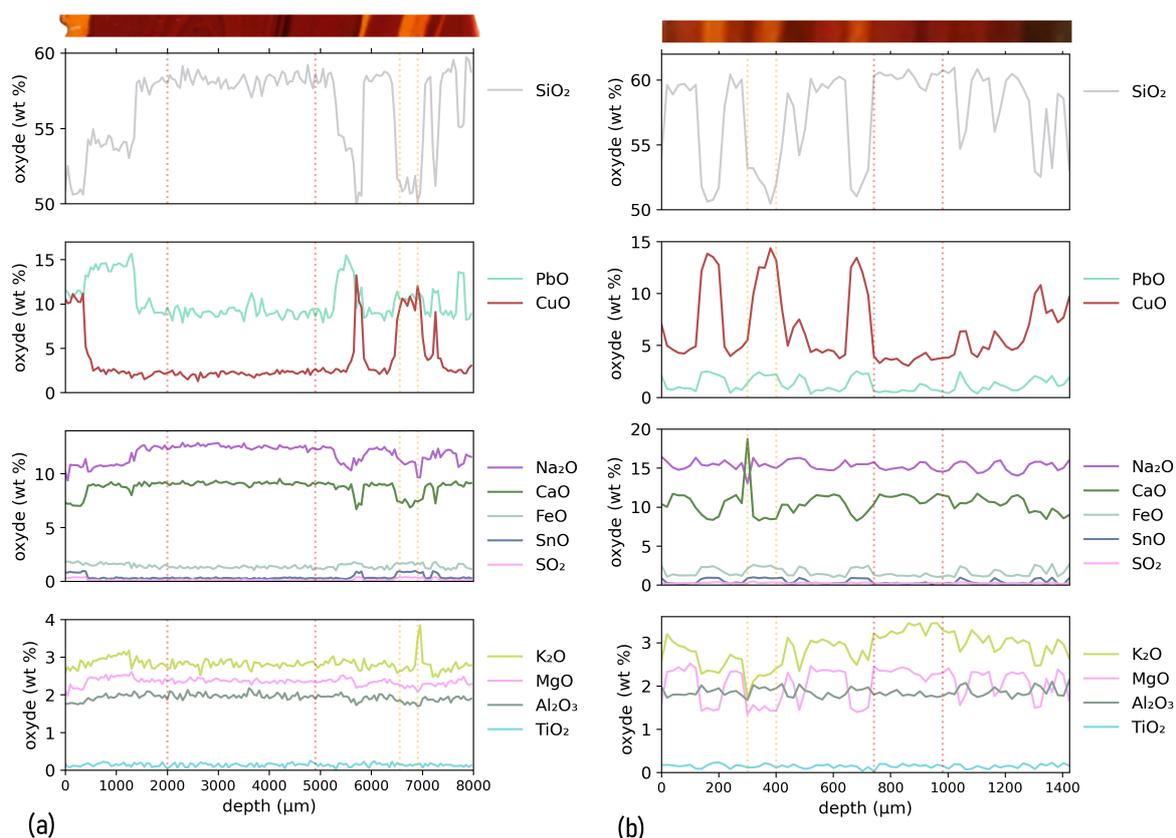


FIGURE 6.4 Composition profiles measured by EPMA along the direction perpendicular to the stripes. The coloured band above the graph shows a picture of the analyzed tesserae, with matching depth axis. **(a)** Composition profile for sample 25. **(b)** Composition profile for sample 62.

From the EPMA data, the distinctive average compositions of the orange and red zones are determined (Table 6.2). The zones used to calculate these averaged values are indicated by the vertical dotted lines in Figure 6.4 delimiting orange and red regions for each sample. Due to the thinness of the orange stripe, the standard variation for the average composition is large. Compared to the red zones, the orange regions are enriched in Cu and Pb and slightly enriched in Sn and Fe.

A base glass composition was calculated for the orange and red regions by subtracting from the composition the copper content and the contents of the additional elements (Pb, Sn, Fe) that are suspected to have been introduced with the copper raw materials or intentionally added to favour crystallization of copper nanoparticles. After normalization to 100 wt%, the base glass compositions are presented in Table 6.2. They appear remarkably consistent for the two samples and for the red and orange regions, indicating that the same base glass was used. We note only high sulphur contents in the orange part, suggesting its introduction with the colouring raw materials.

Oxide wt%	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	SnO	K ₂ O	MgO	TiO ₂	FeO	SO ₂	PbO
Sample 25												
Red zones	12.5(2)	58.2(4)	1.98(7)	9.1(1)	2.1(3)	0.29(4)	2.81(8)	2.36(4)	0.14(5)	1.3(1)	0.11(3)	9.1(6)
Base glass	14.3	66.7	2.3	10.4	-	-	3.2	2.7	0.2	-	0.1	-
Orange zones	10.8(7)	51(3)	1.78(9)	7.3(8)	10(3)	0.9(3)	2.8(1)	2.2(1)	0.13(4)	1.6(2)	0.4(1)	10(2)
Base glass	14.1	66.7	2.3	9.6	-	-	3.7	2.9	0.2	-	0.5	-
Sample 62												
Red zones	15.0(4)	60.2(5)	1.80(5)	11.2(4)	3.6(3)	0.20(5)	3.3(1)	2.31(9)	0.15(5)	1.2(1)	0.18(5)	0.7(2)
Base glass	14.3	66.7	2.3	10.4	-	-	3.2	2.7	0.2	-	0.1	-
Orange zones	15(1)	52(1)	1.9(1)	10(4)	11(3)	0.89(5)	2.2(2)	1.45(8)	0.15(4)	2.3(2)	0.31(8)	2.0(3)
Base glass	14.1	66.7	2.3	9.6	-	-	3.7	2.9	0.2	-	0.5	-

TABLEAU 6.2 Average composition of the orange and red zones of the striated samples by EPMA. Numbers in parenthesis indicate the uncertainty on the last digit, computed as the standard variation.

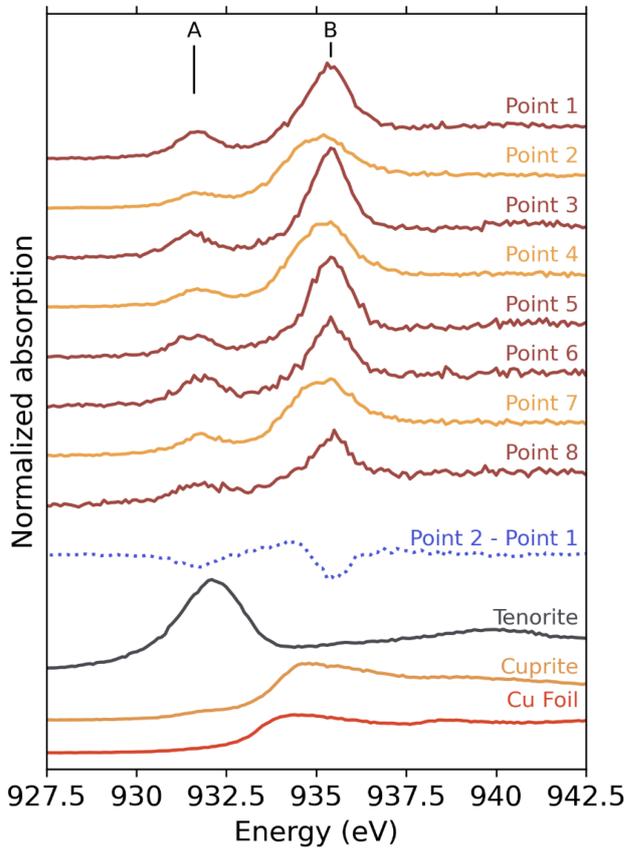
Some large inclusions of metallic copper can be observed in the orange region of sample 25, while copper associated with antimony and sulphur was found in one of the red parts of sample 25 (see Figure E.3) with sizes of a few micrometers, which is bigger than the copper-sulphur phases observed by Bandiera et al. [Bandiera *et al.*, 2020]. They are partially dissolved and could be relics of the raw copper materials [Barca *et al.*, 2016; Schibille *et al.*, 2020].

XANES spectra at L_3 -edges

XANES spectra at the Cu L_3 -edge were obtained on different 5×200 (μm)² points in the orange and red parts of the tesserae 25 and 62 (Figure 6.5). All spectra exhibit a peak A at 931.6 eV and a peak B at 935–935.4 eV, depending on the measured point. Using the attribution from the crystalline references (shown in Figure 2.3.2), peak A can be associated with Cu²⁺ and peak B with Cu⁺ species. Depending on the point of interest, there are important variations in the relative intensities of peaks A and B. Furthermore, Cu²⁺'s peak A is more prevalent in sample 62 than in sample 25, regardless of the point of measurement, whereas the intensity of Cu⁺'s peak B is comparable in both samples. This difference between the two samples indicates that the Cu²⁺/Cu⁺ ratio leans more toward Cu⁺ in sample 25 than in sample 62.

The dotted curves in both Figures 6.5a,b show the subtraction between a spectrum recorded in an orange band and a spectrum recorded in a red band. The same shape is obtained by this operation on the other red and orange bands. Positive features indicate an intensity increase in the orange spectrum compared to the red spectrum.

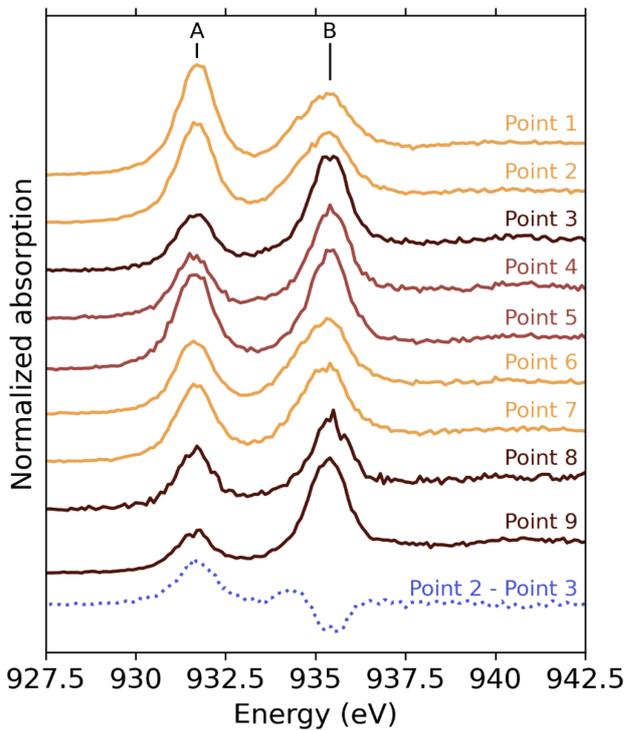
We note that the Cu²⁺ peak A does not vary in the same way for samples 25 and 62. The difference spectrum exhibits a negative contribution for sample 25, while it shows a raise in intensity for sample 62. This difference in behaviour shows that the proportion of remaining Cu²⁺ in sample 25 is reduced in the orange stripes. In contrast, the proportion of Cu²⁺ is increased in the orange stripes of sample 62.



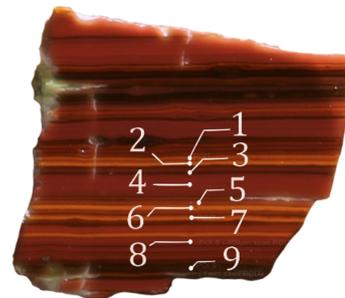
(a)



Sample 25



(b)



Sample 62

FIGURE 6.5 XANES spectra at Cu L_3 -edge of selected points in the striped tesserae. The colour of the curves represents the colour of the selected point. The blue dotted curve is the difference spectrum between spectra measured in orange and red zones. (a) XANES spectra for sample 25 and images showing the points of measurement. For point 8, the beam was defocussed and the line indicates the size of the beam. (b) XANES spectra for sample 62 and images showing the points of measurement.

Secondly, a wavy feature (positive then negative) around 935 eV is present in both samples. This indicates that the position of peak B in spectra measured in orange parts is at lower energies, suggesting a change in the environment around the Cu⁺ ions. The peak B position for the points measured in the orange zones are close to that on the XANES spectrum of cuprite (Figure 6.5a). This peak is also broad and asymmetric, as observed for cuprite. The evolution in the position of peak B can thus differentiate Cu⁺ in the glass part (red zones) at high energy from Cu⁺ in cuprite crystals (orange zones) at low energy.

In the red parts for both samples, peak B does not show any contribution of crystalline copper, either cuprite or metallic copper. This reveals that the size of the crystals or the proportion of crystallized copper in the red parts is too low to show a significant contribution to the XANES signal.

Microstructure

Figures 6.6 and 6.7 present SEM images of sample 25 and 62, showing the similarities and differences of the crystallisation behaviour occurring in the two types of stripes (red and orange). The light and dark grey bands correspond to density contrast, mainly due to differences in lead and copper contents. Dark regions are those with lower lead and copper, and they correspond to red stripes. The size and surface density of particles measured by image threshold are presented in Table 6.3. In both samples, zones are observed at the interface between the stripes that are completely depleted of crystals. This is visible in the upper right-hand corner of Figure 6.6d and in the upper and lower regions of Figure 6.7b (white arrows). These crystal-free regions are also the boundaries between the areas that show different contrasts, corresponding to the dense (high lead and high copper) glass shown by a light grey, and the less dense one, shown by a darker grey. In sample 62, this crystal depletion tends to correspond to streaks of a darker red colour that are also opaque.

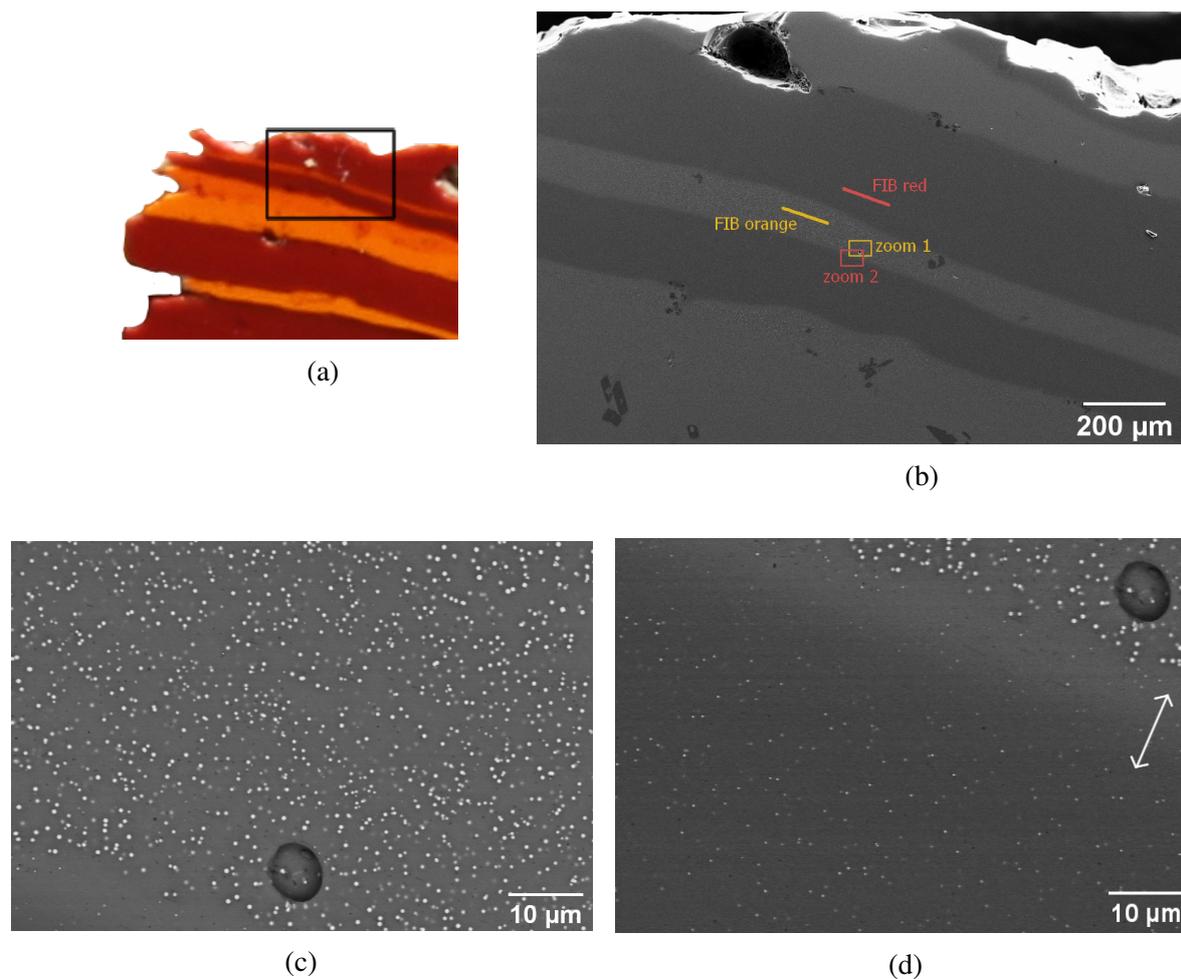


FIGURE 6.6 SEM imaging of striated tessera 25 (a) Photo of the tessera showing the probed region, given by the black rectangle. (b) Large view of the studied zone. The lines indicate the positions of FIB sample preparations for TEM imaging, presented in Figure 6.8. The rectangles indicate the positions of images shown in Figure 6.6c and 6.6d. (c) View of the orange stripe of Figure 6.6b (zoom 1) (d) View of a red stripe (zoom 2). The spherical object is the same air bubble in both Figure 6.6c and 6.6d. The arrow indicates a zone of particle depletion at the colour boundary.

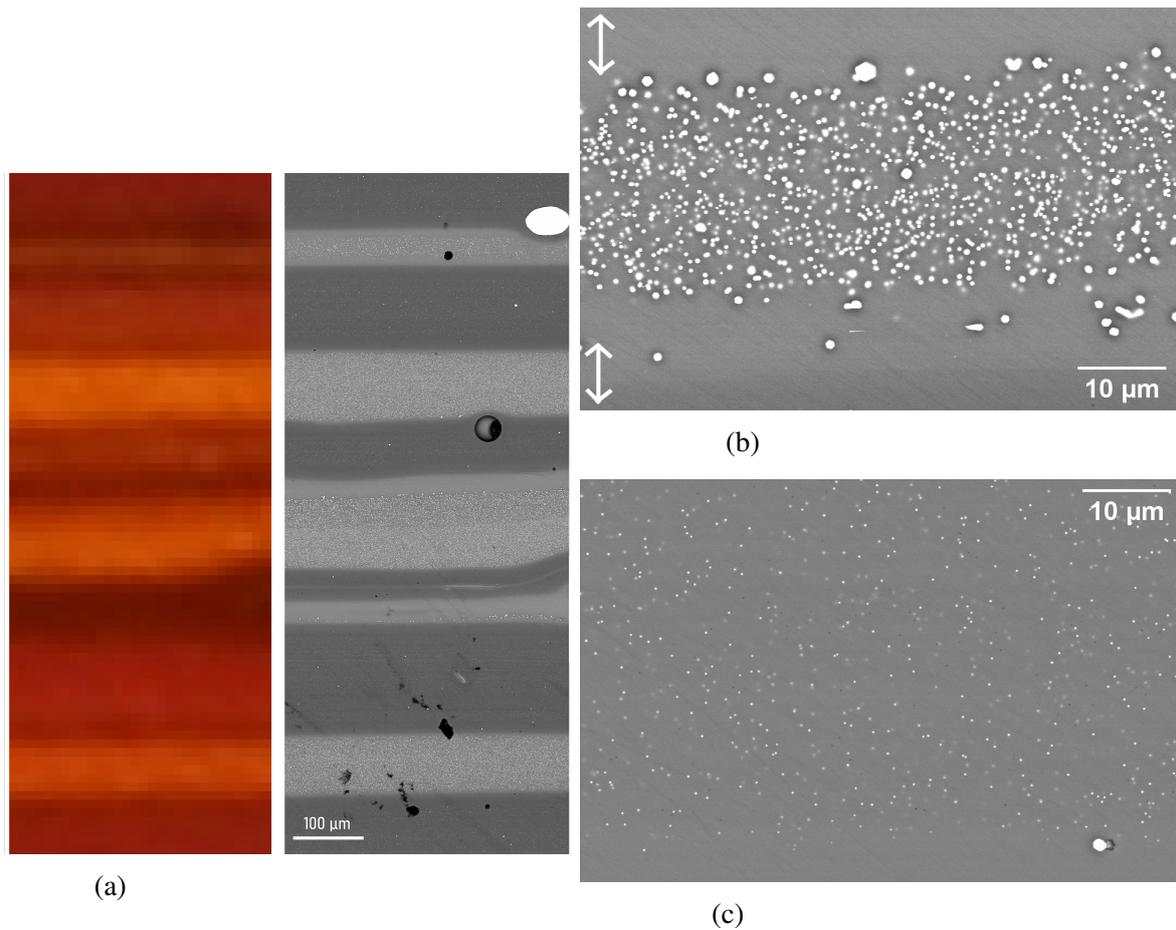


FIGURE 6.7 SEM imaging of striped tesserae 62 (a) Large view of the studied zone. The light and dark grey stripes correspond to density contrast, mainly given by differences in lead content. (b) View of an orange stripe. The white arrows show particle depletion at the stripe boundaries. (c) View of a red stripe.

	max diameter (nm)	mean diameter (nm)	half-height width (nm)	surface number density (particle · μm ⁻²)
Sample 25				
Red zone	620	300		0.045
Orange zone	800	490	270	0.26
Sample 62				
Red zone	450	300	60	0.18
Orange zone	2030	450	200	0.54

TABLEAU 6.3 Size and number density analysis of the SEM images presented in Figures 6.6 and 6.7.

TEM analyses of two thin sections taken from sample 25 are shown in Figures 6.8a,b. A clear difference in the shapes and sizes of the particles can be observed in the two regions.

The crystals in the orange zone are large (with sizes matching those determined in the SEM analysis) and are faceted hexagons. The red part also contains crystals, the size of which matches the SEM images, but which are almost perfectly spherical, with only a slight hint of facets. SAED carried out on single particles reveal the presence of cuprite Cu_2O particles in orange regions (Figure 6.8c) and small metallic Cu in red regions (Figure 6.8d).

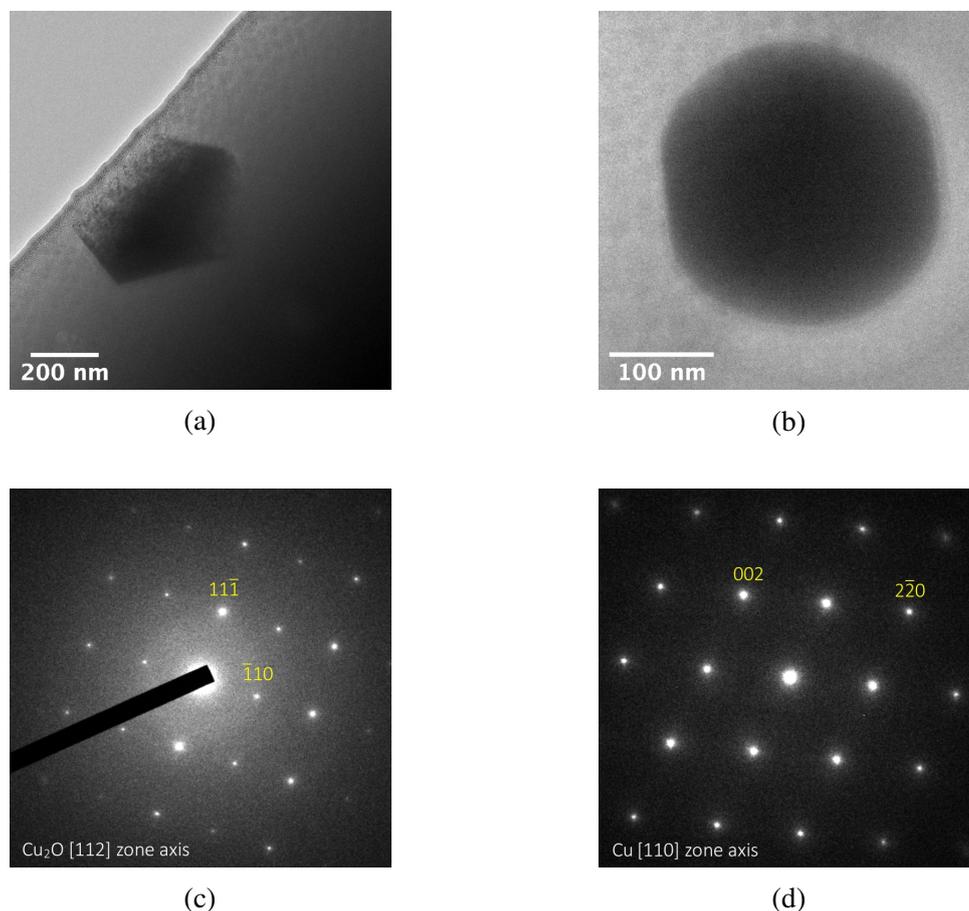


FIGURE 6.8 TEM bright field images (a) in the orange zone and (b) in the red zone of sample 25. Diffraction patterns are shown of crystals (c) in the orange zone and (d) in the red zone. The location of the fine slice sampling is shown in the large view in Figure 6.6d.

6.4 Discussion

6.4.1 Compositional classification of red/orange glasses/tesserae

The variability in colour in the selected tesserae is mirrored in the variability of the compositions, especially in terms of the copper and lead content. In the monochrome tesserae, the brown-red samples have low copper and low lead contents, while the orange ones have high copper and high lead contents (Table E.1). There is also compositional variability within the same sample, resulting in red and orange stripes. However, the lead content in the orange stripes is much lower than in the monochrome orange sample (Tables 6.2 and S1).

Ancient red and orange opaque glasses are usually classified as two main groups [Freestone *et al.*, 2003; Maltoni et Silvestri, 2018], with a few outliers (Figure 6.9) :

- Low-copper ($\text{CuO} < 4 \text{ wt\%}$) and low-lead ($\text{PbO} < 10 \text{ wt\%}$);
- High-copper (5–12 wt% CuO) and high-lead (20–40 wt% PbO).

In the first compositional field, opaque red and brown-red samples are often described. The colouration is due to spherical or cubic metallic copper nanoparticles by a surface plasmon resonance effect (Figure E.4). The final hue depends on the size and concentration of nanoparticles, and the strong colouring power opacifies a sample only a few millimeters thick. The size of the crystals typically ranges between 50 and 500 nm in diameter [Bandiera *et al.*, 2019] or even bigger for the browner hue (1 μm) [Bandiera *et al.*, 2020]. The colouration of samples 14 and 29 is consistent with this description, with sample 29 in the upper range of lead concentrations, and sample 14 at the lower-copper lower-lead range. Both are coloured by metallic copper nanoparticles, with sizes similar to those encountered in the literature (300 nm for sample 25). In previous works [Klysubun *et al.*, 2011; Maltoni et Silvestri, 2018], examples of red glasses coloured by metallic copper having less than 3 wt% of copper but 15 to 25 wt% of lead are described, but they remain atypical. Lead is thought to have little influence on the precipitation of metallic copper [Barca *et al.*, 2016], which may explain why such compositions are rare.

The second category (high-lead high-copper) results in several colours ranging from yellowish-orange, red-orange to bright “sealing wax” red. All of them are due to cuprite crystals, although some are reported to have been found with a minority of metallic copper particles mixed in. The colouration by cuprite crystals is due to the energy band gap (Figure E.4), nominally at 2.1 eV [Malerba *et al.*, 2011]. The crystal size and shape affect the final hue, and the orange colour is favoured by small cuprite crystals. The sealing wax colouration is often described as much brighter than the Cu^0 brown-red one [Freestone, 1987; Freestone *et al.*, 2003], but Bandiera *et al.* [Bandiera *et al.*, 2020] have shown that some Cu^0 colourations are as bright as sealing wax red, undistinguishable to the naked eye, especially when the iron content is low. The two orange monochrome samples that we have analysed fit into this compositional category but with somewhat lower lead concentration of 17 wt% for sample 70.

The red parts of the striated tesserae are in the low-copper and low-lead group, with nanometric metallic copper crystals colouring them red to brown-red. However, the orange stripes cannot be classified in any of the two groups previously described. In fact, while they have high copper contents ($\text{CuO} > 10 \text{ wt\%}$), they have way less lead than the high-copper and high-lead category proposed by Freestone : the lead content of the orange zones is below 12 wt% PbO in sample 25 and even below 3 wt% PbO in sample 62. Even if most cuprite coloured glasses, especially Roman ones, have very high lead contents, the exception to that rule deserves special attention. In fact, previous studies have shown that lead is not necessary to produce orange and red cuprite colours [Barca *et al.*, 2016; Welter *et al.*, 2007]. Some authors also described glasses coloured by cuprite with lead content below 10 wt% [Dussubieux *et al.*,

2013], including Roman glasses [Maltoni et Silvestri, 2018]. This type of composition is often overlooked when categorizing the possible type of copper red and orange. Based on our analysis and previous studies, we can propose an additional group to take into account when considering copper red and orange :

- High-copper (5–15 wt% CuO) and low- to medium-lead (<13 wt% PbO).

This may seem an arbitrary cut-off between the high-lead and the low-lead groups with high copper content, but such separate categories are useful to distinguish the compositions that have skyrocketing amounts of lead (up to 36 wt% in [Tesser *et al.*, 2020]) from those, such as the present striated samples, with medium to low lead content. This distinction is also useful as the lead content influences the cuprite crystal habitus and thus the colour (see below).

These two high copper content categories make it clear that cuprite formation is mainly favoured by the copper abundance, even though the presence of lead promotes the formation of cuprite and, more specifically, its crystalline growth.

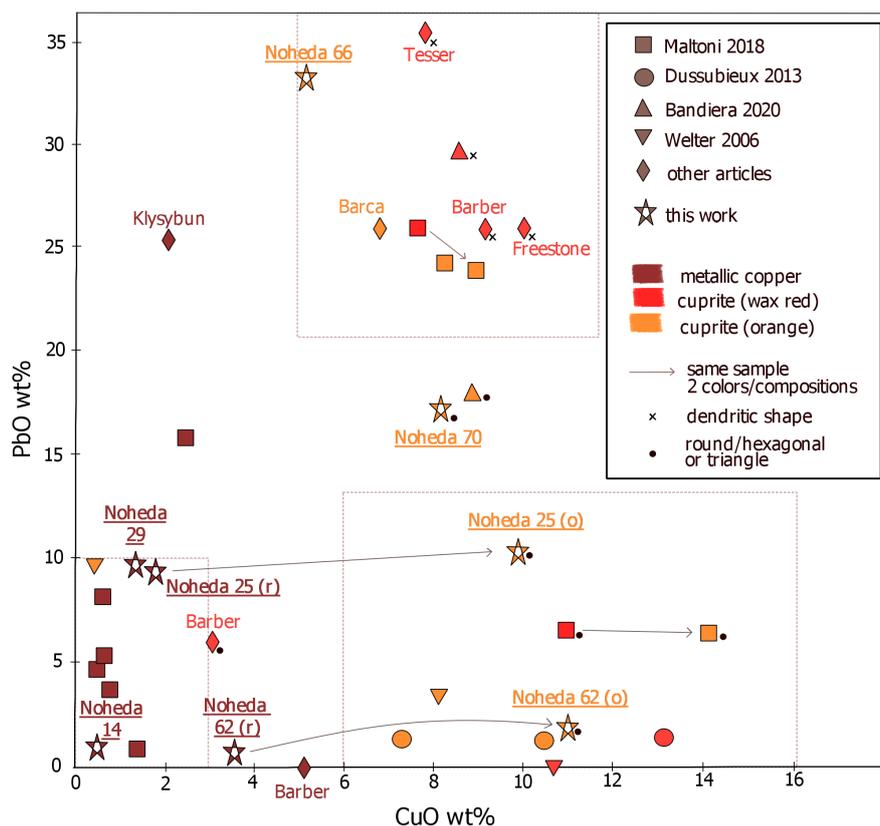


FIGURE 6.9 Review of copper and lead contents in archaeological samples, with information on the colouring particles and their shape, when available. [Bandiera *et al.*, 2020; Barber *et al.*, 2010; Barca *et al.*, 2016; Dussubieux *et al.*, 2013; Freestone, 1987; Klysubun *et al.*, 2011; Maltoni et Silvestri, 2018; Tesser *et al.*, 2020; Welter *et al.*, 2007]

6.4.2 Role of lead in the colour formation

Several hypotheses about the role of lead in the promotion of cuprite colours have been formulated in the literature [Cable et Smedley, 1987; Freestone, 1987]. It has been proposed that lead may increase the solubility of copper in the melt, or favour the solubility of Cu^+ relative to Cu^{2+} . However, examples of high copper contents in low-lead glasses, exceeding the Cu content in high-lead glasses ([Maltoni et Silvestri, 2018], over 14 wt% of copper), invalidate the solubility hypothesis. Edward et al. [Edward *et al.*, 1972] have found an increase in the $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ratio with lead addition, and Ahmed et al. observed the increase in Cu_2O precipitation [Freestone, 1987]. However, rather than an effect on Cu^+ solubility, these studies indicate that the addition of lead has a reducing influence on the copper redox speciation. A recent thermodynamic study [Shevchenko et Jak, 2019] has shown that high lead concentration favours cuprite precipitation, but the region in $\text{SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O-PbO}$ ternary diagram corresponding to our tesserae compositions is not in the crystallisation field of cuprite (Figure E.5). This way, lead may have little influence thermodynamically on cuprite crystallisation.

Another interesting hypothesis is that Pb is added to help the growth of cuprite crystals and to thus tune the colouration. Lead, in fact, lowers the viscosity of the melt [Cable et Smedley, 1987], which could prevent the crystallization of the silicate phases at temperatures that must be reached for a certain time to promote the growth of cuprite crystals, necessary to obtain the sealing wax colouration. The differences in cuprite colours are due to different sizes of the cuprite crystals. As shown by Ahmed et al. [Ahmed et Ashour, 1980], small crystals cause orange or even yellow, whereas the bigger ones produce red.

In the literature, all examples of cuprite crystals that are larger than 1 μm and that form characteristic dendritic shapes are found in glasses with very high lead content (above 25 wt%), giving bright red colouration (Figure 6.9). The width of the branches in these dendrites are micrometric (1–2 μm), and the dendrites themselves reach 50–150 μm [Bandiera *et al.*, 2019; Barber *et al.*, 2010; Freestone, 1987; Tesser *et al.*, 2020]. Furthermore, orange colouration occurs more frequently (and red less frequently) in the third group (low to medium lead, high copper contents). Additionally, up to 18 wt% lead, the orange samples are not coloured by Cu_2O crystals with dendritic habitus but rather by spherical or hexagonal Cu_2O crystals, ranging in size from 100 nm to 1 μm (samples 25 and 62 orange parts and sample 70, and Bandiera et al. [Bandiera *et al.*, 2020]). Some pre-Roman red glasses with negligible or very low lead levels are also coloured by cuprite particles [Dussubieux *et al.*, 2013; Welter *et al.*, 2007], which are bigger (1.5–2.5 μm) than in the orange-coloured samples examined here; however, they are not dendritic but rather spherical or slightly elongated [Welter *et al.*, 2007].

The lead content thus seems to be a crucial parameter for the final shape of cuprite crystals and, in particular, for the growth of dendritic crystals that is required for the production of sealing wax red. As an additional benefit, lead enhances the brilliance and softens the glass, which facilitates its cutting [Santagostino Barbone *et al.*, 2008].

6.4.3 Reducing agents

It is notable that MgO and K₂O concentrations in the striped samples are above 1.5 wt% (Table 6.2). This is a typical feature of all orange and some red samples from Noheda [Schibille *et al.*, 2020]. This specificity is often described for copper red glasses or tesserae [Bandiera *et al.*, 2019; Dussubieux *et al.*, 2013; Freestone, 1987; Maltoni et Silvestri, 2018; Santagostino Barbone *et al.*, 2008], and Fiori et al. [Fiori, 2015] reports it to be more frequent in low-lead and low-copper glasses (first group). High magnesia and potash contents indicate either the use of sodium-rich plant ashes [Dussubieux *et al.*, 2013] or the addition of an ash component to a natron glass [Maltoni et Silvestri, 2018; Schibille *et al.*, 2020]. According to Maltoni et al. [Maltoni et Silvestri, 2018], plant ashes added to a pre-existing glass could act as a reducing agent because of the residual carbon it contains.

The concentration of FeO exceeding 1.2 wt% is above the content expected from contamination from the glass raw materials [Barca *et al.*, 2016]. The iron content is slightly higher in the orange bands compared to the red ones in the striped tesserae (Table 6.2). Similarly, the Sn content is higher in the orange bands than in the red ones. These two elements, Fe and Sn, are well known to act as reducing agents for copper favoring the formation of Cu⁺ or Cu⁰. However, their concentration is low and insufficient to bring a technical benefit as internal reducing agents. Most probably, their presence is not intentional as they enter the batch as impurities, together with the copper raw materials such as bronze [Barca *et al.*, 2016; Brill et Cahill, 1988; Shortland et Eremin, 2006], or together with lead in the form of a lead-tin alloy such as pewter [Fiori, 2015]. The use of bronze or pewter as raw materials is supported by the compositional correlations of Cu, Pb and Sn in all the previously studied red and orange samples from this site, shown in Figure E.6.

6.4.4 Technological implications

One of the major results of our SEM-EDX and XANES analysis concerns the striated tesserae. In all the samples studied here, some level of striation is observed. It can be seen either at the microscopic level (samples 70 and 29) or clearly obvious as macroscopic stripes (samples 25 and 62).

To our knowledge, no example of Cu⁰ and Cu₂O forming stripes within the same samples was previously reported in literature. Among the various stripes in tesserae previously reported, yellow-orange and red-orange stripes differ in the size of cuprite crystals with either no compositional differences [Bandiera *et al.*, 2020] or with higher copper content in the lighter bands [Maltoni et Silvestri, 2018]. Brown-red and red stripes have been attributed to varying sizes of metallic copper nanocrystals [Bandiera *et al.*, 2020], with darker stripes associated with a high iron content [Maltoni et Silvestri, 2018]. Red (Cu⁰)/colourless stripes [Bandiera *et al.*, 2020] as well as red (Cu⁰)/black and orange (Cu₂O)/black were also reported [Santagostino Barbone *et al.*, 2008], with no particles detected in the colourless and in the black bands. In short,

according to these previously published data, the striation is caused exclusively by the number and size of the crystals.

Conversely, our XANES and SEM/TEM analysis reveal that the nature of the colouring crystals is different in the red (Cu^0) and orange (Cu_2O) bands of the same sample (25 and 62). Additionally, the compositional difference between the stripes is larger than in previous works as we reveal higher Cu and Pb (and slightly higher Fe and Sn) contents in the orange bands compared to the red ones. Interestingly, the base glass composition (Table 6.2) for the different stripes is similar, which indicates that the same glass is used for the red and orange.

It is unclear if the orange/red striped tesserae were produced on purpose or accidentally. However, they are abundant in Roman and Byzantine mosaics and they were likely intentionally used by glass-makers due to their aesthetic aspects. For instance, Tesser and Verità [Tesser *et al.*, 2020] described polychrome 2nd-century Roman glasses used to imitate exotic marbles. The imitation of *cipollino rosso* especially is a mix of two glasses fused together : white and Cu^0 red. It is thus likely that, to achieve the polychrome red and orange striped tesserae of Noheda, two batches were voluntarily mixed together with one previously enriched in copper and lead ; the stirring of the molten glasses caused the alternating bands.

Still, it is remarkable that the glassmakers could have good enough control over the reducing conditions of the furnaces to produce both Cu^0 and Cu_2O within the same sample. Since the colourations are created by in situ precipitation of copper and copper oxide, re-melting the glass is risky. Nanoparticles can dissolve rapidly when the molten glass comes in contact with air, resulting in a loss of red/orange colours. For lower temperatures, the cuprite growth can restart, giving a red colouration. To maintain both red and orange when mixing two glasses requires good control of the oxygen partial pressure (reducing conditions) of the furnace atmosphere. Charcoal and plant ashes can be added to create these suitable reducing conditions [Fiori, 2015], which may explain the high magnesia and potash content in these tesserae. The control of the furnace atmosphere should operate in a narrow range of reducing conditions to allow the precipitation and growth of copper or cuprite crystals. However the reduction should not be too strong to avoid the precipitation of too many metallic particles, which tend to degrade the colour towards brown or black [Cable et Smedley, 1987; Fiori, 2015]. A red band rich in lead is observed in sample 25 (Figure 6.4) that could arise from lead diffusion from the orange part. This zone indicates uneven mixing between the two glasses that implies a short duration of melting. Thereby, the alternating red/orange bands result from a control of the reducing conditions in the furnace, the melting time and glass compositions, reflecting the high technical expertise of the glassmakers. In archaeological samples, composition and microstructure can be investigated, but firing conditions are harder to decipher. To truly understand the manufacturing processes, a reproductive approach is needed.

6.5 Conclusions

We have investigated 6 red and orange opaque glass tesserae using XANES spectroscopy and electron microscope imaging. This allows us to identify metallic copper nano-particles in the brown-red samples, while the orange glasses are coloured by copper oxide Cu_2O nanoparticles with remaining Cu^+ dissolved in the glass. The orange samples have higher Cu concentrations. Compositional analysis reveal that the same base glass is used in the red and orange bands of the two studied banded samples with Cu, Sn, Pb and probably Fe addition. The red hues, present in both monochrome and banded tesserae, correspond to a low copper and low lead group frequently described in literature. In monochrome and banded samples coloured by cuprite, there is variability in composition, especially regarding the copper and lead contents. Based on these differences and on literature review, we propose a high copper/low lead group to account for the variability in composition. The addition of plant ash to the glass batch as a reducing agent is probable.

Conclusion : L'étude de six tesselles de mosaïques rouges et orange par spectroscopie XANES et par microscopie électronique, permet de montrer que **les colorations rouge-marron sont causées par des nano-particules de cuivre métalliques. Dans le verre orange, des particule de cuprite Cu_2O colorent le verre, avec des ions Cu^+ restant dissouts.** Les concentrations de cuivre dans les parties oranges sont plus importantes. L'analyse des compositions montre que pour les deux tesselles rayées, **le même verre de base** a été utilisé pour le verre rouge et orange, avec l'addition de Cu, Sn, Pb et probablement Fe. Les teintes rouges, que ce soit pour les tesselles unies ou les rayées, correspondent à une groupe de compositions faible en cuivre et en plomb souvent décrit dans la littérature. Dans les parties oranges, colorées par la cuprite, la composition est plus variable, en particulier en ce qui concerne les teneurs en cuivre et en plomb. A partir de ces différences et de la compilation de résultats antérieurs, **un groupe de compositions riche en Cu/ pauvre en Pb est proposé.** Enfin, l'addition de **endre de plantes** comme agent réducteur est probable.

Chapitre 7

Essais de reproduction des colorations par la cuprite : rôle des concentrations de cuivre et de plomb

Le fait que les colorations rouges et orange dues aux particules de cuprite soient observées dans de nombreux échantillons archéologiques, mais jamais utilisées en production moderne interroge sur les conditions de sa fabrication. Après avoir étudié des aspects de composition et de micro-structure d'échantillons anciens, il apparaît clairement qu'une meilleure compréhension des procédés de fabrications doit passer par des synthèses en laboratoire. En effet, les conditions de température et d'atmosphère pendant les traitements thermiques sont difficiles à déterminer à partir des observations de verres déjà fabriqués. Comme discuté dans le Chapitre 6, les concentrations en cuivre et en plomb sont des facteurs déterminants dans l'obtention de cristaux de cuprite dans les verres. Dans ce chapitre, des premiers essais de synthèse sous atmosphère réductrice inspirés de ces échantillons anciens sont présentés. Leurs concentrations en cuivre et en plomb sont variées, dans le but de déterminer des concentrations limites qui permettraient de sélectionner la nature (Cu^0 ou Cu_2O) des cristaux colorants. Ce sont des essais préliminaires puisque, faute de temps, il n'a pas été possible de tester tous les paramètres pertinents.

7.1 Description des synthèses

Les compositions des verres étudiés dans cette partie sont inspirées des tesselles de la mosaïque de Noheda. Leurs compositions et caractéristiques ont déjà été présentées dans la Partie 3.2. Il s'agit des verres de la série Pb-Cu, où les proportions de plomb (0-10 mol%) et de cuivre (1-15 mol%) varient. La composition de base est la moyenne des compositions de cinq tesselles orange de la villa romaine de Noheda, analysées par LA-ICP-MS par Nadine Schibille [Schibille *et al.*, 2020]. Les compositions mesurées par EPMA sont décrites dans le Tableau 3.4, et les teintes des verres broyés après leur synthèse sous air sont montrées en

Figure 3.4. Les températures de transition vitreuse sont reportées dans le Tableau 3.6. La notation %Cu-%Pb est utilisée pour cette série. Par exemple, la composition 15-10 désigne celle avec 15 mol% CuO et 10 mol% PbO.

Le verre Pb-Cu 15-10 a déjà été étudié sous atmosphère réductrice dans le chapitre 5 (5.4 et 5.5). A haute température (872 °C) et avec une atmosphère fortement réductrice, le suivi XANES *in situ* a permis de montrer que la phase qui cristallise est le cuivre métallique. Avec une température de fusion plus modérée en revanche (700 °C puis recuit à 450 °C), on a observé la cristallisation de cuprite et de cuivre métallique conjointement dans le même verre.

Ici, les traitements thermiques sont réalisés sous atmosphère réductrice à 1000 °C. Afin d'obtenir une réduction partielle et non complète, qui aurait tendance à réduire le cuivre jusqu'à l'état métallique, la fusion n'est maintenue que 5 min. Un morceau de verre est placé dans un creuset de graphite (C) et mis dans le four maintenu préalablement à 1000 °C. L'atmosphère réductrice est obtenue par la combustion partielle du creuset de graphite directement au contact du verre. Ainsi, autour du verre, une atmosphère contenant un équilibre CO/CO₂ est créée, au moins proche du contact entre le creuset et le gaz. La lecture du diagramme d'Ellingham (par exemple en Fig. 1.20) indique que ce tampon correspond à $P_{O_2}=10^{-14}$, à 1000°C. A la sortie du four, le creuset contenant le verre est refroidit à l'air à température ambiante. La trempe est donc relativement rapide mais pendant les quelques secondes nécessaires à ce refroidissement, il est possible que des cristaux soient formés. Un essai de refroidissement plus rapide est réalisé en versant le contenu du creuset dans un bain d'eau à température ambiante, ce qui casse le verre : les morceaux sont récupérés au fond du cristalliseur.

7.2 Résultats des synthèses

7.2.1 Résultats selon la concentration de cuivre et de plomb

La Figure 7.1 montre les verres obtenus après les synthèses décrites. Les verres ont fondu et ont formé des billes plus ou moins aplaties dans le fond du creuset. Sur leur surface inférieure, en contact avec le graphite, une couche discontinue de métal est visible, argentée ou cuivrée selon les compositions. Les billes sont cassées pour pouvoir accéder au verre à l'intérieur. Des parties rouge-marron sur le pourtour des billes proche du contact avec le graphite sont repérées pour les compositions marquées d'une étoile dans la Figure 7.1. Ces parties rouges très partielles sont mélangées avec le verre resté bleu ou vert transparent. A l'inverse, la composition 15-10 s'est colorée en orange de manière presque uniforme jusqu'au centre du morceau fondu.

Des morceaux rouges sont sélectionnés pour être analysés par diffraction des rayons-X. La Figure 7.2 montre les diffractogrammes obtenus. Certaines surfaces des billes sont également analysées : la surface inférieure pour les compositions 1-5, 1-10 et 5-5, où du métal est visible ;

des morceaux noirs de la surface libre du verre 5-0 sont également analysés. Celle-ci apparaît noire opaque, comme la surface de toutes les billes pour les compositions contenant 5 mol% de CuO ou plus. C'est visible par exemple sur la photo du verre 15-0. La surface noire de la bille formée par le verre 15-0 est analysée mais la forme courbée de sa surface induit trop de déplacement de pics pour identifier les phases cristallines. La Figure 7.3 montre les diffractogrammes obtenus pour les surfaces inférieures des billes. Les phases repérées sur les diffractogrammes par comparaison avec la base de données ICDD sont reportées dans le Tableau 7.1.

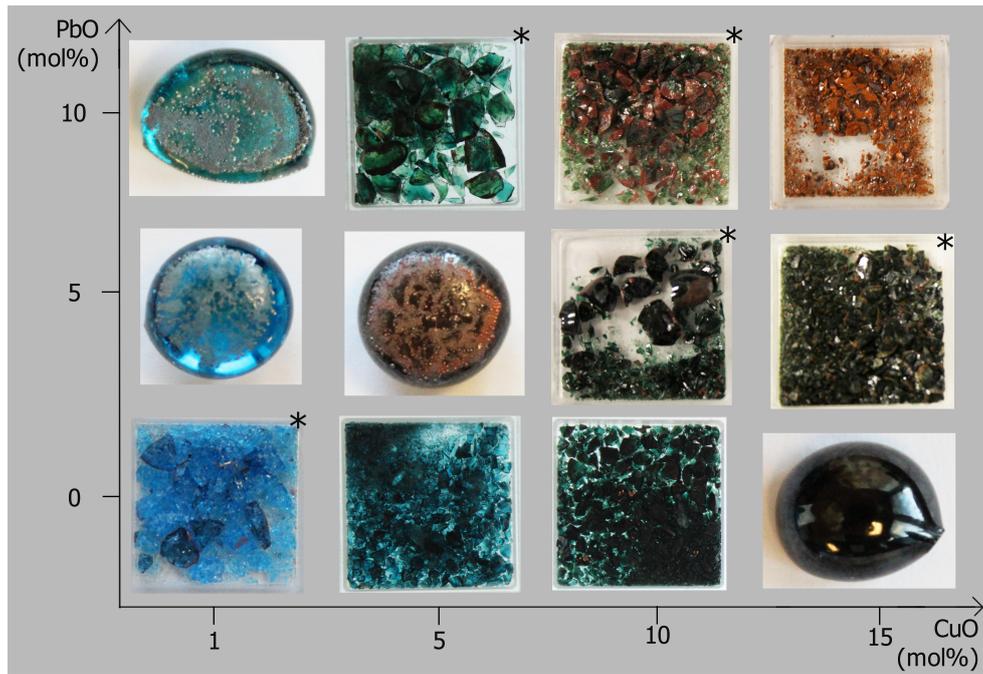


FIGURE 7.1 Photos des verres Pb-Cu obtenus avec une fusion de 5 min à 1000 ° dans un creuset de graphite, terminée par une trempe à l'air. Les étoiles repèrent les verre pour lesquelles il y a des parties de verre rouge-marron sur le pourtour des billes proche du contact avec le graphite.

mol% CuO mol% PbO	1	5	10	15
10	<u>Pb</u> , <u>PbO</u>	Pb, Cu	Cu	Cu ₂ O, (Cu)
5	<u>Pb</u> , <u>PbO</u>	<u>Cu</u> , <u>Pb</u> , <u>PbO</u>	Cu	Cu, (Cu ₂ O)
0	Cu	Cu ₂ O, (CuO), Cu ?	-	inexploitable

TABLEAU 7.1 Phases détectées par diffraction des rayon-X dans les verres fondu 5 min à 1000 ° dans un creuset de graphite. Les phases soulignées sont celles détectées sur les surfaces en contact avec le graphite. Les parenthèses montrent les phases dont des pics sont moins marqués que les pics principaux. Les points d'interrogations indiquent les affectations de phases réalisées avec moins de certitude.

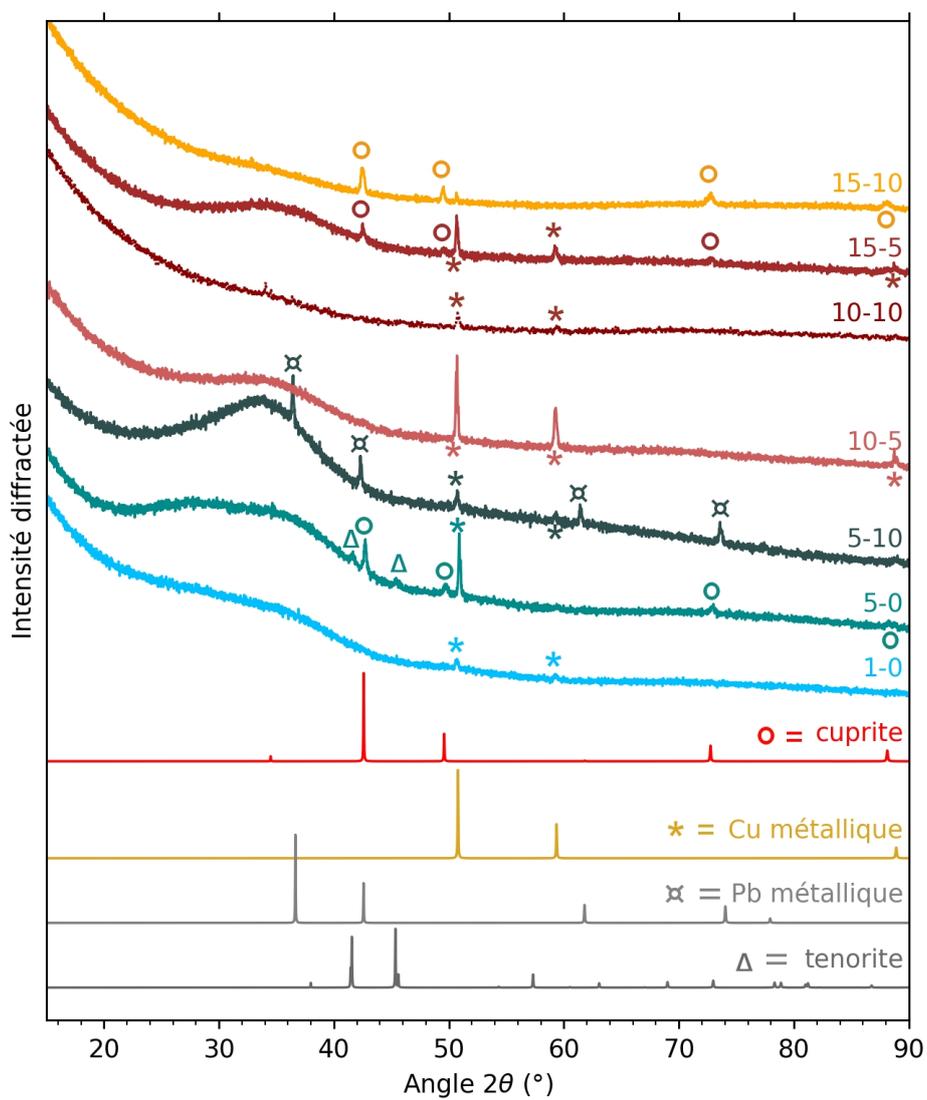


FIGURE 7.2 Diffractogrammes (anode Co) correspondant aux morceaux colorés en rouge ou orange suite aux fusions en creuset de graphite.

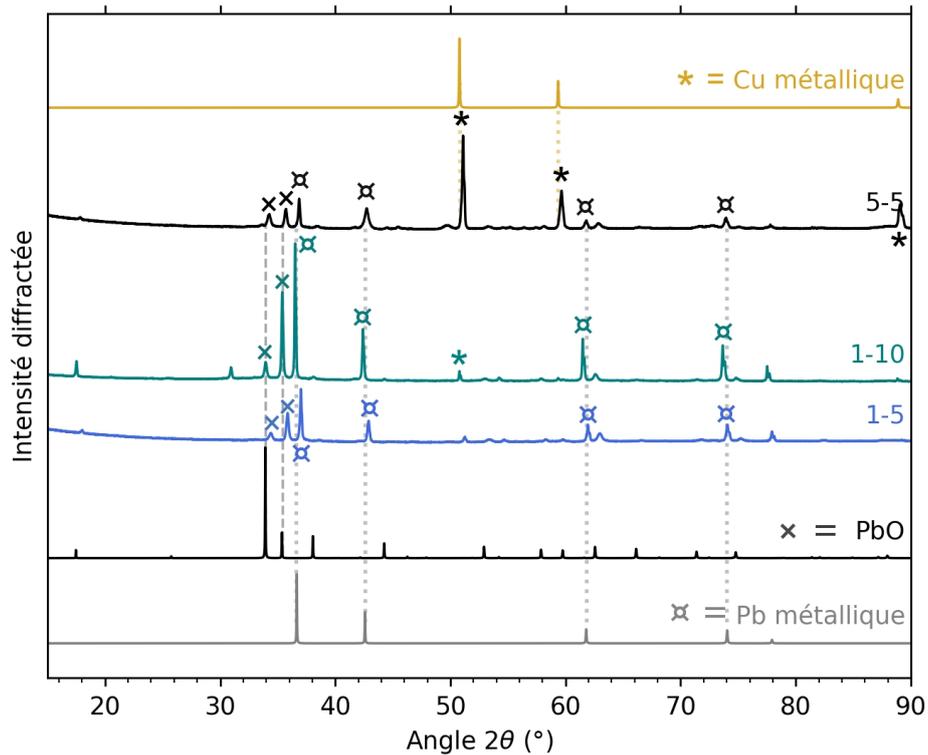


FIGURE 7.3 Diffractogrammes (anode Co) correspondant à la surface des verres en contact avec le graphite.

Au contact entre le graphite et le verre, la combustion impose une condition fortement réductrice localement. En effet, sur cette surface, le plomb métallique précipite pour les compositions riches en plomb mais pas en cuivre (1-5 et 1-10 par exemple, Tab. 7.1). De l'oxyde de plomb PbO est mélangé au plomb métallique. A partir de 5 mol% de CuO, on voit aussi du métal de couleur cuivrée sur ces surfaces : on confirme par DRX qu'il s'agit bien de cuivre métallique (avec la composition 5-5). On remarque que les phases métalliques cristallisées ne sont pas des alliages plomb-cuivre mais du plomb ou de cuivre qui cristallisent séparément.

Le diffractogramme pour la composition 5-10 montre également du plomb et du cuivre métallique. Pour cette composition, les parties analysées sont les parties, très minoritaires, où des pointes de rouges sont apparues. Cependant, elles sont très proches de la surface en contact avec le graphite. La cristallisation des métaux sur cette surface contribue donc probablement au diffractogramme.

Les parties rouge-marron des compositions 10-5 et 10-10 sont colorées par du cuivre métallique. Pour le verre 15-5, c'est également la phase cristalline majoritaire, même si une partie de cuprite est détectée. Dans la partie orange de la composition 15-10, qui est colorée dans la masse contrairement aux autres, la seule phase cristalline repérée sur le diffractogramme est la cuprite. Ce résultat obtenu pour la composition 15-10 est reproductible puisque deux essais identiques sont réalisés, avec le même résultat orange.

7.2.2 Résultats selon la température de fusion et la vitesse de trempe

A partir du constat que pour la synthèse de 5 min à 1000 °C, la composition Pb-Cu 15-10 est la seule qui permet la cristallisation de cuprite, on s'interroge sur les conditions nécessaires à la cristallisation de la cuprite dans cette composition. Les températures de fusion sont donc variées. Un essai pour accélérer la vitesse de refroidissement est également réalisé avec une trempe dans l'eau plutôt qu'un refroidissement à l'air. Les résultats sont montrés en photos sur la Figure 7.4 et avec les diffractogrammes de la Figure 7.5.

Seule la synthèse à 1000 °C avec un refroidissement à l'air a permis une coloration dans la masse de l'échantillon. Les autres présentent des pointes de rouge-marron minoritaires alors que le reste du verre est resté vert. Les diffractogrammes révèlent que les parties rouge-marron contiennent du cuivre métallique uniquement pour la synthèse à 950 °C, et un mélange de cuprite (majoritaire) et de cuivre métallique pour la synthèse à 900 °C.

La trempe à l'eau d'autre part empêche la cristallisation de la cuprite dans la masse. Dans les parties rouge-marron proche du contact avec le graphite, c'est du cuivre métallique qui est repéré, avec également du plomb métallique provenant probablement de la couche métallique qui se forme au contact du graphite.

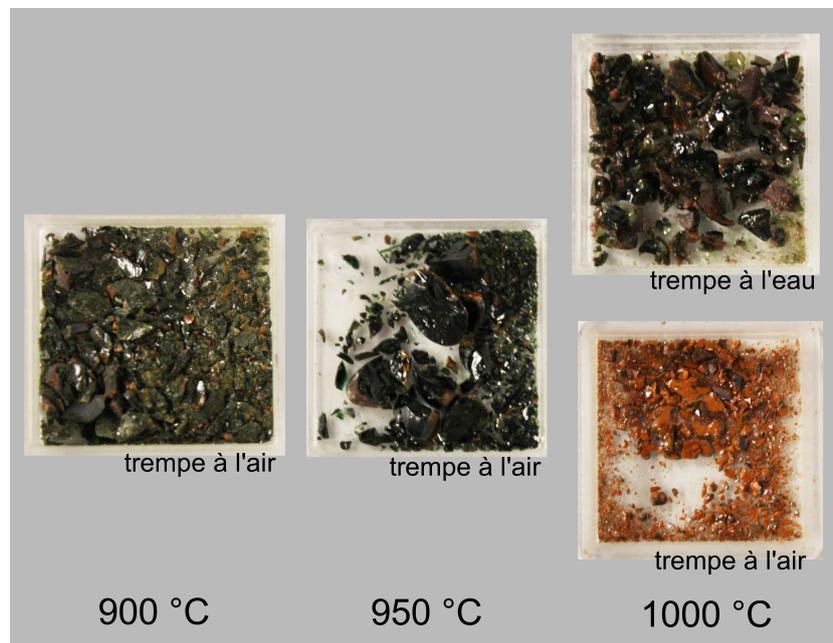


FIGURE 7.4 Photos du verre Pb-Cu 15-10 après une fusion de 5 min dans un creuset de graphite à différentes températures.

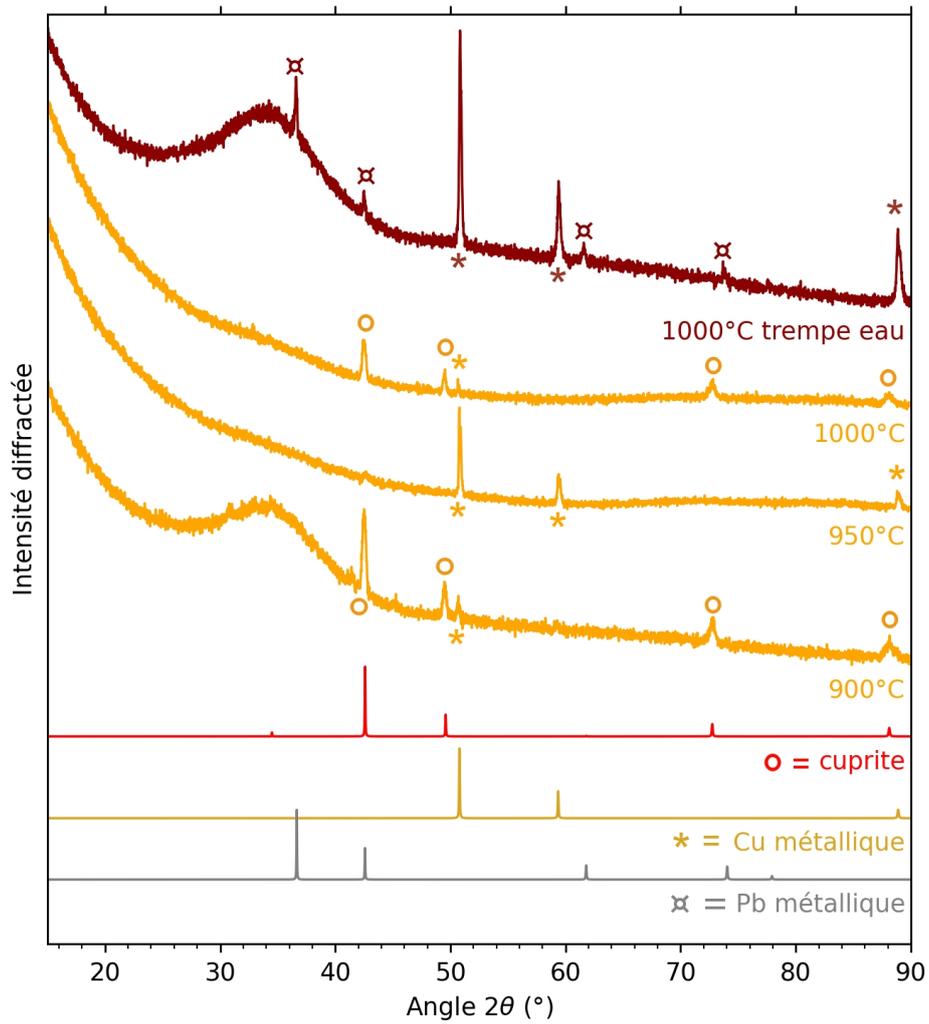


FIGURE 7.5 Diffractogrammes (anode Co) des morceaux colorés en rouge ou orange suite aux fusions du verre Pb-Cu 15-10 à différentes températures et vitesses de trempe.

7.3 Microstructure et comparaison avec une tesselle romaine

L'observation au MEB permet de comparer les cristaux formés pour la coloration orange obtenue avec la composition Pb-Cu 15-10 avec les microstructures des autres verres colorés par la cuprites, de Noheda et de la littérature.

7.3.1 Microstructure du verre Pb-Cu 15-10 orange

La Figure 7.6 montre le morceau de verre après la fusion dans le creuset en graphite. La tranche est visible et permet de repérer :

- une surface opaque noire qui était en contact de l'atmosphère pendant la fusion,
- des cristaux de métal cuivré sur la surface en contact avec le graphite,
- des cavités laissées par des bulles de gaz entre le graphite et le verre, qui révèle un dégazage important lié aux réactions redox, et une viscosité du verre qui empêche l'échappement du gaz. La surface de ces bulles apparaît marron.
- Des marbrures marron dans la partie interne du verre, qui est majoritairement orange.

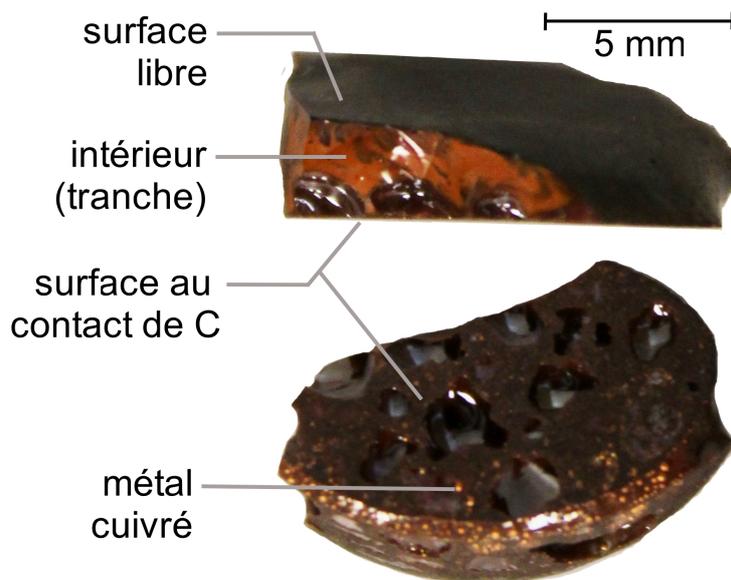


FIGURE 7.6 Repérage de la structure macroscopique formée dans le verre Pb-Cu 15-10 fondu 5min à 1000 °dans un creuset en graphite. On repère une couche noire à la surface libre et des cristaux de métal cuivré à la surface en contact avec le graphite. Entre les deux, on voit une couleur orange uniforme veinée de marbrures plus foncées.

La Figure 7.7 montre les observations MEB sur la tranche de ce morceau de verre. Les deux surfaces présentent des cristallisations particulières : au contact avec le graphite (Fig 7.7a), les analyses EDX montrent que les particules visibles sont du cuivre métallique ; sur la surface libre (Fig 7.7b), elle montrent qu'il s'agit de cristaux riches en cuivre et en oxygène. L'aspect noir et la phase CuO repérée sur les diffractogrammes des surfaces noires des autres compositions fait penser qu'il peut s'agir de tenorite CuO. Cependant la forme des cristaux est très similaires aux cristaux dendritiques de cuprites présents dans la partie interne orange.

Les cristaux de cuprite, qui forment la majorité de la tranche de l'échantillon (Fig 7.7c et d) et qui sont identifiés précédemment par diffraction des rayons-X, présentent une forme caractéristique souvent décrite dans la littérature : des dendrites. Leur taille ne varie pas de manière notable au sein de l'échantillon. Leur étendue totale est approximativement $4.5 \mu\text{m}$ et elles ont une largeur de branche de $0.37 \mu\text{m}$. En se référant aux couches minces de cuprite dendritique pour lesquelles les énergies du gap ont été mesurées [Li *et al.*, 2016a; McShane et Choi, 2009] (voir Partie 1.6.2), on note que les largeurs de ces dendrites correspondent effectivement à des énergies de seuil d'absorption dans le visible qui justifient la coloration orange.

Dans la marbrure marron observée au MEB, les particules cristallisées sont sphériques et les plus grosses ont un diamètre variant de 150 à 350 nm environ (Fig 7.7e). Avec la détection d'électrons rétrodiffusés (AsB), les différences de densité entre les matériaux sont accentuées par des différences de contraste. Les cristaux présents dans la marbrure marron apparaissent plus clairs que les dendrites, il est donc probable que la phase formée soit le cuivre métallique, plus dense. Sans diffraction électronique sur le MET, l'identification n'est pas possible avec certitude cependant. A partir d'analyse EDX, reportées sur la Figure 7.8, on constate que les marbrures sont des zones où la concentration de cuivre et de plomb est inférieure au reste du verre. Cela est surprenant, car le verre initial a une composition uniforme. Des variations de compositions modérées peuvent donc être introduites pendant la fusion ou la cristallisation.

A l'interface entre la marbrure marron et le reste du verre, orange, les cristaux de cuprite dendritiques et les cristaux sphériques, supposés de cuivre métalliques, sont mélangés (Fig 7.7f). La transition entre ces deux zones est donc continue, ce qui est très différent de l'interface entre les rayures rouge-marron (Cu^0) et oranges (Cu_2O) des tesselles de Noheda 25 et 62, pour lesquelles la transition est nette et séparée par une zone dépourvue de cristaux.

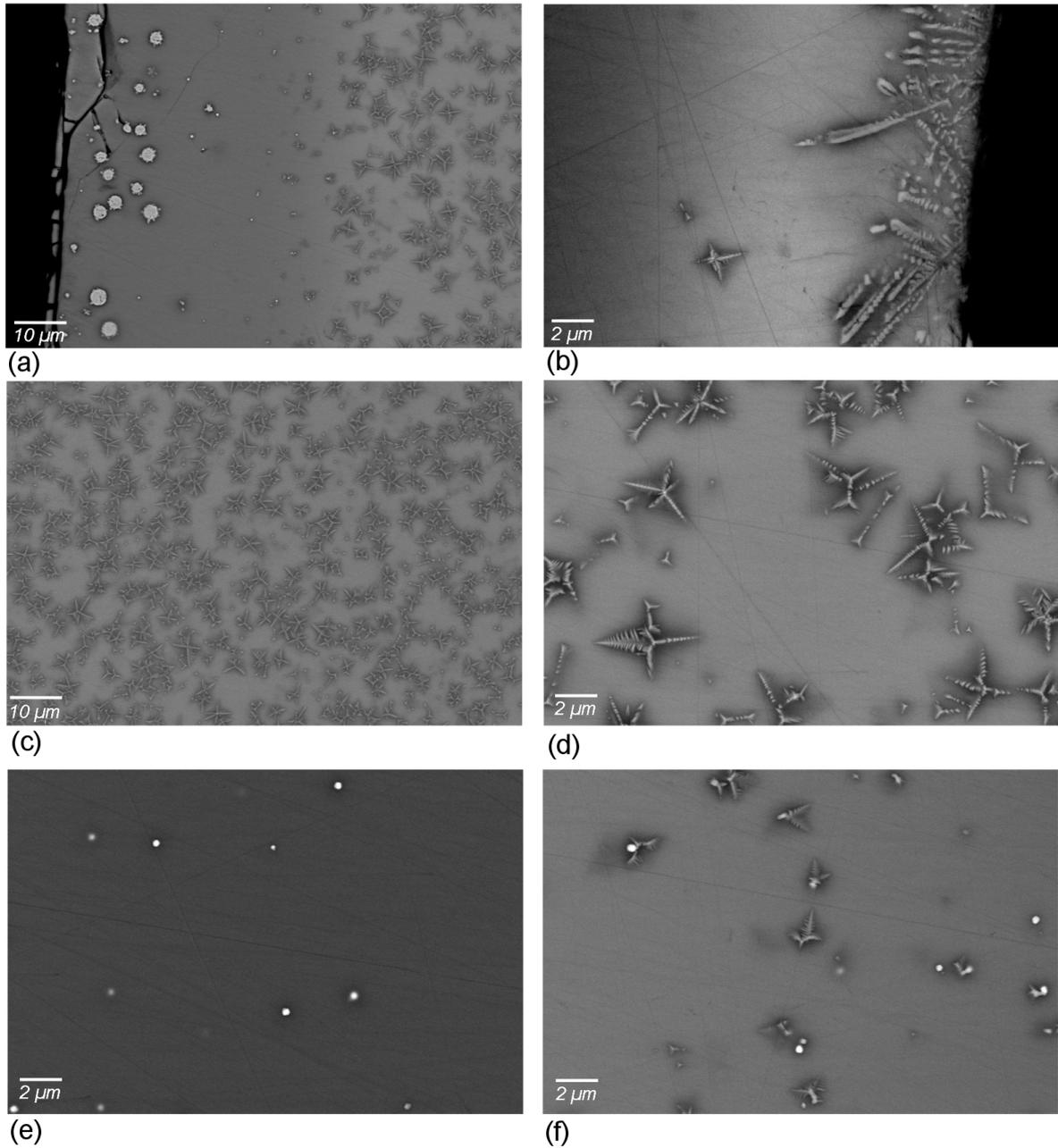


FIGURE 7.7 Images MEB prises sur la tranche du verre Pb-Cu 15-10, avec le mode de détection AsB (électrons rétrodiffusés). Les images sont prises (a) à la surface de contact avec le graphite, (b) à la surface libre qui apparaît noire, (c) et (d) dans une partie uniformément colorée en orange, (e) dans une marbrure marron et (f) à l'interface entre une marbrure marron et une partie orange.

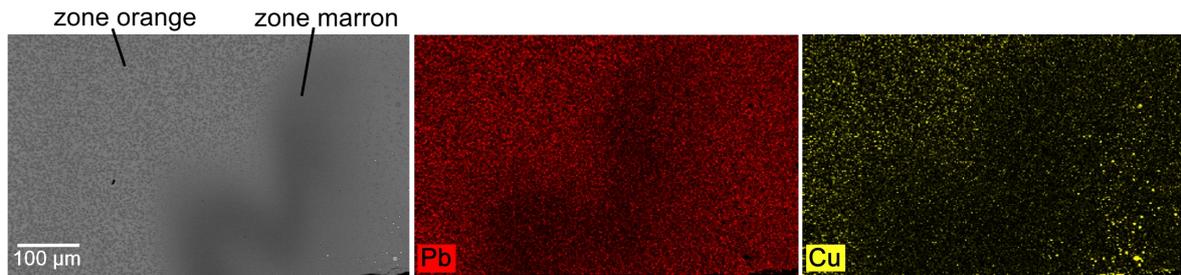


FIGURE 7.8 Cartographie EDX d'une marbrure apparaissant marron au milieu de la zone orange du verre Pb-Cu 15-10.

7.3.2 Microstructure de la tesselle 66 orange de Noheda

Parmi les six tesselles sélectionnées pour l'étude des échantillons archéologiques, celle qui a la composition la plus riche en plomb est la tesselle orange 66. C'est la tesselle qui a la composition la plus proche du verre Pb-Cu 15-10, puisque sa concentration de plomb est 12.66 mol% et sa concentration de cuivre est de 6.09 mol% (Tableau E.1). L'observation au MEB de cette tesselle ayant été faite tardivement, elle n'a pas pu être incluse dans l'article mais est présentée ici.

Sur la Figure 7.9 sont montrées des observations au MEB de cette tesselle orange. On y voit un mélange de deux types de cristaux :

- des petits cristaux sphériques mesurant entre 70 et 140 nm. Leur contraste plus important que les autres cristaux fait penser qu'il peut s'agir de cuivre métallique. La proportion d'atomes de cuivre présents dans ces cristaux devrait être très minoritaires puisque le spectre XANES est exactement celui de la cuprite (Fig. 6.2).
- des plus gros cristaux facettés formant des triangles, des losanges ou des bâtonnets de tailles entre 430 et 610 nm (largeur pour les bâtonnets). Ce sont sans ambiguïté les particules de cuprite qui colorent en orange le verre. Les tailles sont similaires à celles observées dans l'échantillon Noheda 70 ou dans les rayures oranges des échantillons 25 et 62. Ces trois exemples produisent pourtant des teintes d'orange plus claires. La présence de petites particules de cuivre métallique mélangées à la cuprite peut-être ajouter à l'absorption dans l'optique et tirer la teinte vers le rouge.

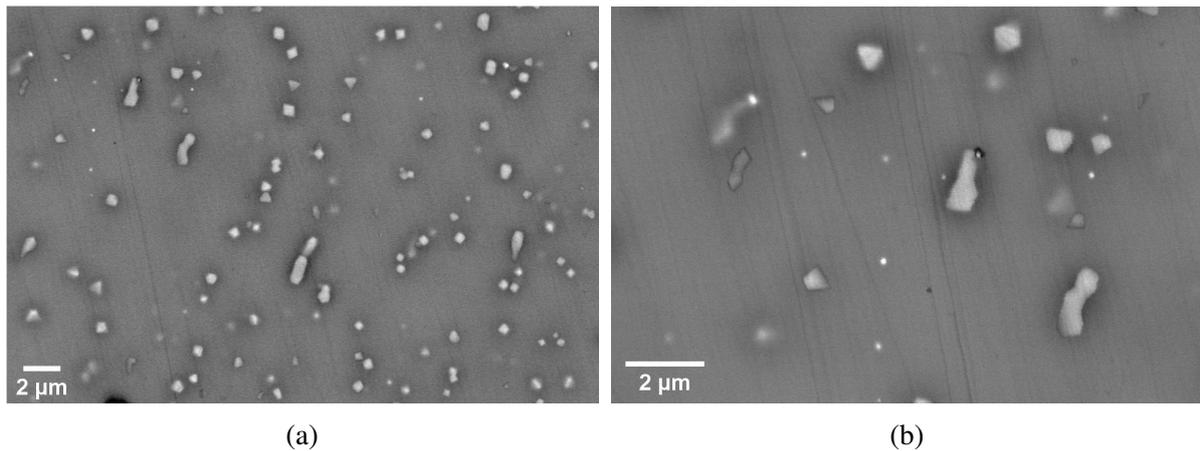


FIGURE 7.9 Images MEB prises sur la section polie de la tesselle de Noheda 66, avec le mode de détection AsB (électrons rétrodiffusés).

Les observations MEB associées aux analyses EDX permettent également de constater la présence d'infondus de cuivre métallique et d'infondus biphasiques mélangeant cuivre métallique et un composé cuivre-soufre (cuivre majoritaire). De nombreux cristaux de silicate de calcium sont également visibles, identifiés comme de la wollastonite CaSiO_3 puisque c'est une phase également détectée par la diffraction des rayons-X (Fig. E.1). Les pics visibles sur le diffractogramme de rayons-X (Fig. E.1) sont dûs à la cuprite, à des cristaux de wollastonite et à des cristaux de cuivre métallique dont au moins certains sont des infondus macroscopiques visibles à l'œil nu.

Le fait que les cristaux de cuprite ne soient pas de forme dendritiques doit être souligné. En effet, ce verre appartient au groupe des compositions riches en cuivre et en plomb qui a été défini plus haut (partie discussion de l'article 6.4). Dans ce groupe, les études donnant comme information la forme des cristaux de cuprite [Bandiera *et al.*, 2020; Barber *et al.*, 2010; Freestone, 1987; Tesser *et al.*, 2020] révèlent à chaque fois des cristaux dendritiques. C'est également le cas pour les essais de reproduction de Ahmed et Ashour [Ahmed et Ashour, 1977, 1980]. Les reproductions de Cable *et al.* [Cable et Smedley, 1987] en revanche montrent la coexistence de grosses particules dendritiques et de petites octaédriques ou cubiques, toujours dans un verre de ce groupe (6.2 mol% CuO et 22.2 mol% PbO). Finalement, même si les formes dendritiques sont plus souvent observées dans le groupe riche en cuivre et en plomb, suggérant que le plomb a un rôle dans la sélection de cette forme, l'exemple de la tesselle 66 montre que la composition seule ne détermine pas la forme des cristaux. Le type de traitement thermique utilisé joue donc probablement lui aussi un rôle pour la sélection de la forme des particules.

L'essai de reproduction présenté plus haut quant à lui montre que des particules dendritiques suffisamment petites peuvent colorer le verre en orange : la forme dendritique n'est pas nécessairement synonyme de grosses particules et de verre rouge, comme la littérature pourrait le faire penser.

7.4 Discussion et conclusion du chapitre

Les verres archéologiques et les études de reproduction qui utilisent des verres appartenant au groupe riche en cuivre/riche en plomb présentent souvent des colorations rouge vif, liées à de grosses particules dendritiques de cuprite. Cela fait penser que **le plomb a un effet sur la sélection de cette forme de cristaux**, peut-être parce qu'il baisse la température de fusion et diminue la viscosité, ou bien parce qu'il empêche la cristallisation du verre et permet de faire cristalliser la cuprite plus longtemps. La coloration orange obtenue avec le verre Pb-Cu 15-10 (petites particules dendritiques) et la tesselle orange de Noheda 66 (petites particules facettées) nuancent cette hypothèse : **le groupe de composition seul ne détermine pas la forme ou la taille des particules**. Une compréhension plus fine du rôle des traitements thermique et du contrôle du redox est nécessaire à partir de reproductions en laboratoire. Ainsi, la comparaison des échantillons archéologiques avec les synthèses en laboratoire permettra d'en apprendre d'avantage sur les conditions de fabrication (traitement thermique et atmosphère de fusion).

Dans la série de verres faisant varier les proportions de cuivre et de plomb fondus sous atmosphère réductrice, **seule la composition contenant le plus de cuivre (15 mol% CuO) et de plomb (10 mol% PbO) permet de faire cristalliser facilement de la cuprite**. Cela va dans le sens des observations sur les verres archéologiques. D'autre part, il semblerait que la cuprite apparaît **lors du refroidissement** et non pas dans le verre fondu, puisqu'une vitesse de trempe plus importante empêche son apparition. Le cuivre métallique à l'inverse peut apparaître dans le verre à l'état fondu, pour la même composition Pb-Cu 15-10 sous atmosphère réductrice comme il a été montré dans le Chapitre 5 (voir Partie 5.4).

Parmi les synthèses modernes reportées dans la littérature et dans cette thèse, on identifie **quatre stratégies différentes qui permettent de contrôler le redox sans réduire le cuivre complètement à l'état métallique**, pour cristalliser des particules de cuprite. Un point commun entre les quatre stratégies est l'utilisation d'une forte concentration en cuivre (au moins 7 poids% CuO). Tous ces exemples sauf celui proposé par Gross *et al.* utilisent des verres très riches en plomb. La réduction modérée est atteinte avec :

- (a) l'utilisation d'une atmosphère réductrice modérée obtenue par la combustion contrôlée dans un four à gaz [Ahmed et Ashour, 1977, 1980; Cable et Smedley, 1987], à haute température (1010 à 1400 °C). Cable *et al.* utilisent en plus l'étain et l'antimoine comme agent réducteur ;
- (b) la fusion sous air à très haute température (1600 °C) [Gross *et al.*, 2019]. C'est cette température uniquement qui permet d'obtenir la réduction modérée ;
- (c) la fusion suivie d'un recuit dans une atmosphère réductrice (Ar + 2%H₂), à une température peu élevée (700 °C). Cette fusion est rendue possible par l'utilisation d'un verre très riche en cuivre et en plomb, qui baissent beaucoup les température de fusion. La

crystallisation de cuprite avec ce traitement thermique est montrée dans la partie 5.5 de cette thèse. Le même verre Pb-Cu 15-10 fondu à plus haute température sous la même atmosphère mène à la cristallisation de cuivre métallique ;

- (d) la fusion dans une atmosphère très réductrice (tampon CO/CO₂) à 1000 °C, pendant un temps relativement court (5 min). C'est la stratégie présentée dans ce chapitre 7 et qui permet la cristallisation de cuprite, uniquement pour la composition la plus riche en cuivre et en plomb Pb-Cu 15-10. Il est possible que la présence du plomb aide ici à obtenir un verre fondu moins visqueux et permette à la réaction redox de ne pas être limitée à la surface, grâce à la convection.

Ces différentes stratégies donnent **des pistes pour pouvoir retrouver les conditions de fabrication des échantillons archéologiques**. Les stratégies utilisant des températures peu élevées avec des atmosphères réductrices sont en particulier à considérer. En effet, il est estimé que les fours verriers à bois peuvent atteindre des températures autour de 1100-1200 °C, mais pas 1600 °C. D'autre part, l'étude de verres médiévaux et romains soutiennent l'hypothèse d'une atmosphère réductrice dans les fours à bois anciens [Bingham et Jackson, 2008; Hunault, 2015].

Approfondir la compréhension des conditions concernant les compositions, le contrôle du redox et le traitement thermique menant à la cristallisation de la cuprite permettrait notamment de comprendre **comment des rayures colorées par des cristaux de cuprite peuvent être obtenus sur le même objet qu'une coloration due à des nano-particules de cuivre métallique**, comme c'est le cas dans deux des tesselles antiques étudiées. Obtenir un résultat juxtaposant ces deux types de coloration liés à des cristaux de cuivre (Cu⁰ ou Cu₂O) de manière contrôlée est à ma connaissance encore un défi.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'améliorer la compréhension de l'élaboration des verres rouge et orange au cuivre, à la fois pour mieux maîtriser les synthèses et pour aider à déchiffrer les procédés de fabrication anciens. Tout d'abord, il a été question de saisir l'influence de la composition sur le contrôle du redox du cuivre. Nous avons ensuite voulu comprendre à quelles étapes des synthèses usuelles la réduction et la cristallisation de cuivre métallique avait lieu. Enfin, une étude sur des échantillons anciens permet d'interroger le rôle des concentrations de Cu et Pb, mais également des traitements thermiques et de l'atmosphère, sur le redox du cuivre et la cristallisation d'oxyde de cuivre Cu_2O .

Ainsi, il est vérifié que lors de fusions sous air, l'étain sous forme SnO permet la réduction du cuivre. La réaction de réduction majoritaire est $2 \text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \longrightarrow 2 \text{Cu}^+ + \text{Sn}^{4+}$. Cependant, par rapport aux coefficients stœchiométriques de cette réaction, d'avantage d'étain est nécessaire à la réduction du cuivre. L'étain est donc oxydé également par les oxygènes disponibles dans le verre, ou provenant de l'air. Pour une même proportion d'étain, introduire le cuivre sous forme Cu_2O à la place de CuO permet d'obtenir un verre plus réduit, contenant moins de Cu^{2+} .

Les analyses RPE et XANES montrent que dans un verre incolore avant striking, obtenu par réduction du cuivre par l'étain, le cuivre est majoritairement sous forme Cu^+ et la quantité de Cu^{2+} est négligeable. Au cours du striking, qui permet le développement de la couleur rouge, l'apparition successive de deux groupes de nano-cristaux de cuivre métallique est observé au MEB. Cela indique que la nucléation des cristaux continue au cours du striking, et que la concentration de Cu^0 dans le verre est maintenue au-dessus de sa limite de solubilité. La réduction du cuivre vers l'état métallique continue donc pendant le striking, en même temps que la cristallisation. Pour savoir si l'étain intervient directement dans la réduction pendant le striking ou bien s'il est déjà en équilibre redox avec le reste du verre, une méthode complémentaire à la spectroscopie XANES pour l'évaluation de son redox est à envisager, comme la spectroscopie Mössbauer.

L'établissement d'un gradient de coloration lié à un gradient de redox sur quelques millimètres, établi avant le striking pendant la fusion sous air, est observée. Une couche de quelques microns enrichie en cuivre et oxydée s'établit pendant le striking, à la surface qui était en

contact avec l'air pendant la fusion. Comprendre les mécanismes à l'origine de ce gradient de redox serait intéressant pour mieux l'éviter ou en profiter. Pour cela, il serait judicieux d'étudier l'impact de la quantité d'étain et du contact plus ou moins long avec l'air sur le gradient de couleur, mais aussi d'utiliser des méthodes d'analyse de la composition avec une meilleure résolution spatiale (comme la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford RBS ou nano-SIMS) pour analyser les processus diffusifs en surface.

En atmosphère réductrice, utilisée pour émuler les cuissons céramiques, on montre que la réduction et la cristallisation ont lieu conjointement pendant des recuits proches des températures de transition vitreuse, sans nécessairement avoir fait une fusion réductrice préalable. Les vitesses de cristallisation du cuivre paraissent peu dépendantes de la composition considérée. Pour des verres concentrés en cuivre et fondant à basse température, les mesures XANES *in situ* révèlent que les particules colorantes de cuivre métallique peuvent cristalliser dans le verre à l'état liquide. Ce processus est cyclable, c'est à dire qu'une fonte sous air décolore le verre, qui peut se recolorer par une deuxième fonte sous atmosphère réductrice. Un cyclabilité similaire est constatée pour des verres réduits par l'étain, refondus après un premier striking : un deuxième striking permet de retrouver la coloration rouge. Pour mieux caractériser cette cyclabilité et ses limitations, d'avantages de tests sont nécessaires.

Le cuivre sort rapidement d'un échantillon fin (environ 300 μm d'épaisseur) de verre peu concentré en cuivre, lorsqu'il est fondu sous atmosphère réductrice. Comprendre s'il s'agit d'une volatilisation ou d'une migration vers le métal en contact avec l'échantillon serait une piste pour comprendre la fréquente décoloration de glaçures sur céramique, initialement prévues rouges.

Six tesselles de mosaïque romaines de la villa de Noheda (Espagne, 4^{ème} siècle) ont été étudiées. Les analyses réalisées montrent que les parties rouges, colorées par Cu^0 , et orange, colorées par Cu_2O mélangé avec Cu^+ , coexistent sous forme de rayures dans deux tesselles. L'analyse des compositions établit que les rayures correspondent au même verre de base auquel Cu, Sn et Pb ont été ajoutés, à de plus fortes concentrations pour les parties oranges. Un ajout de cendres de plantes comme agent réducteur est d'autre part suspecté.

Les colorations par Cu_2O ne sont pas utilisées en production moderne mais courantes dans les verres archéologiques. La coloration par la cuprite est corrélée avec de fortes proportion en cuivre, et de fortes concentrations en plomb sont fréquemment rencontrées. Les fortes concentrations en plomb ne sont cependant pas absolument nécessaires aux colorations par la cuprite : un groupe de compositions [haut Cu/ bas Pb] est moins souvent mis en avant, mais correspond pourtant aux compositions des certaines des tesselles étudiées, et de verres archéologiques de la littérature.

L'étude des tesselles anciennes interroge sur les paramètres de fabrication permettant de cristalliser la cuprite, qui a un état d'oxydation intermédiaire (entre Cu^{2+} et le cuivre métallique). Le rôle des concentrations de cuivre et de plomb a été étudié à partir de verres pour lesquels ces concentrations sont variables. Nous nous sommes également intéressés aux traitements thermiques permettant le contrôle du redox du cuivre et la cristallisation de la cuprite.

Dans un premier temps, les dosages RPE et les mesures XANES au seuil K du cuivre sur ces séries de verres, préparés sous air, montrent qu'une proportion importantes de cuivre provoque une légère oxydation de ce dernier, et des quantités importantes de plomb se traduisent par une légère réduction du cuivre. Dans les deux cas, ces analyses permettent d'affirmer que les modifications du redox introduites sont faibles et ne permettent pas directement le contrôle du redox pour la cristallisation de la cuprite.

Les modifications des spectre d'absorption optique et RPE indiquent la formation de cluster d'ions cuivre dans les verres les plus concentrés en cuivre. L'absorption proche de l'UV alors observée, provoquant un changement de la teinte vers le vert, est attribuable soit à des transferts de charge d'intervalence (IVCT) entre ions cuivre au sein des clusters, soit à la diffusion de Mie par ces clusters. La formation de cluster peut être vue comme un début de cristallisation et pourrait ainsi jouer un rôle dans le développement des colorations.

Nos résultats attestent que le choix de la durée et de la température de fusion, pour des verres riches en Cu et Pb, sont des leviers de contrôle du redox pour obtenir la cristallisation de Cu_2O , sous atmosphère réductrice. En effet, la cristallisation de la cuprite a pu être obtenue en limitant la fusion à 5min. D'autre part, abaisser la température a permis de passer de la cristallisation de cuivre métallique à celle de la cuprite et du cuivre métallique mélangés. Seule la composition la plus riche en plomb et en cuivre a pu mener à la cristallisation de la cuprite, seule ou mélangée à Cu^0 .

Le plomb baisse les températures de fusion et de transition vitreuse. Cela joue sans doute un rôle dans le contrôle du redox au sein du verre. En effet, d'une part cela permet d'obtenir un verre fondu à des températures très basses, ce qui permet, sous atmosphère très réductrice, de limiter la réduction pour obtenir l'état d'oxydation intermédiaire et cristalliser la cuprite. D'autre part, on obtient plus facilement un verre fondu très fluide, ce qui est sans doute la raison pour laquelle une réduction d'un échantillon massif dans son ensemble est possible avec une fusion très courte. La vitesse de cristallisation de la cuprite et du cuivre mélangés est plus petite que celles de la cristallisation de cuivre métallique, proche de T_g . Il serait intéressant d'étudier la dépendance en température de ces vitesses, pour comparer les énergies d'activation associées à ces cristallisation de Cu^0 ou de cuprite.

La forte proportion en plomb semble avoir un rôle dans la forme des cristaux de cuprite, puisque souvent associés à des particules de forme dendritique. C'est peut-être parce qu'il permet des refroidissements lents ou des recuits plus longs, permettant la croissance de ces cristaux sans autre cristallisation indésirable. Des formes de cristaux très différentes peuvent cependant être trouvées dans des verres de compositions très proches, ce qui souligne le fait que même si les compositions riches en plomb favorisent cette forme dendritique, le traitement thermique a un rôle important également.

Pour réellement comprendre le rôle du plomb et le contrôle du redox du cuivre dans le verre pour l'obtention de cuprite, les paramètres comme la température et les durées de fusion doivent être variés de manière systématique, et les particules obtenues caractérisées. Comprendre les paramètres contrôlant la cristallisation de la cuprite permettrait d'élucider comment deux types de colorations, dues à deux redox du cuivre différents (Cu^0 et Cu_2O), peuvent être obtenus sur un même objet, comme c'est le cas sur les tesselles romaines étudiées.

Annexe A

Influence de l'état d'oxydation initial du cuivre

L'objectif de ce test est de déterminer si le composé initial utilisé pour ajouter le cuivre à la composition a une influence sur l'état redox de celui-ci lorsque que le verre contient également de l'étain. Les deux verres préparés sont très proche du verre B 0.2-2 (0.3mol% Cu_2O à la place de 0.2mol% Cu_2O). Il peut être nommé B 0.3-2. Les deux verres sont préparés de façon identique, mais pour l'un d'entre eux, le cuivre est ajouté sous forme CuO tandis que pour l'autre, la forme initiale du cuivre est Cu_2O . Dans les deux cas, 2mol% SnO est ajouté sous forme SnO .

Ils sont fondus à 1420°C pendant 2h, en même temps dans le four électrique. Leurs compositions nominales sont reportées dans le Tableau A.1. Les deux verres ont un aspect bleu très pâle et ne sont pas distinguables à l'œil nu. La Figure A.1 montre les spectres d'absorption optique en transmission de ces deux verres, normalisés par l'épaisseur.

SiO₂	CaO	Na₂O	K₂O	B₂O₃	CuO	SnO
69,8	10,6	10	5,9	0,9	0,6	2

TABLEAU A.1 Composition nominale (mol% d'oxydes) des deux verres préparés avec CuO ou Cu_2O comme composé initial.

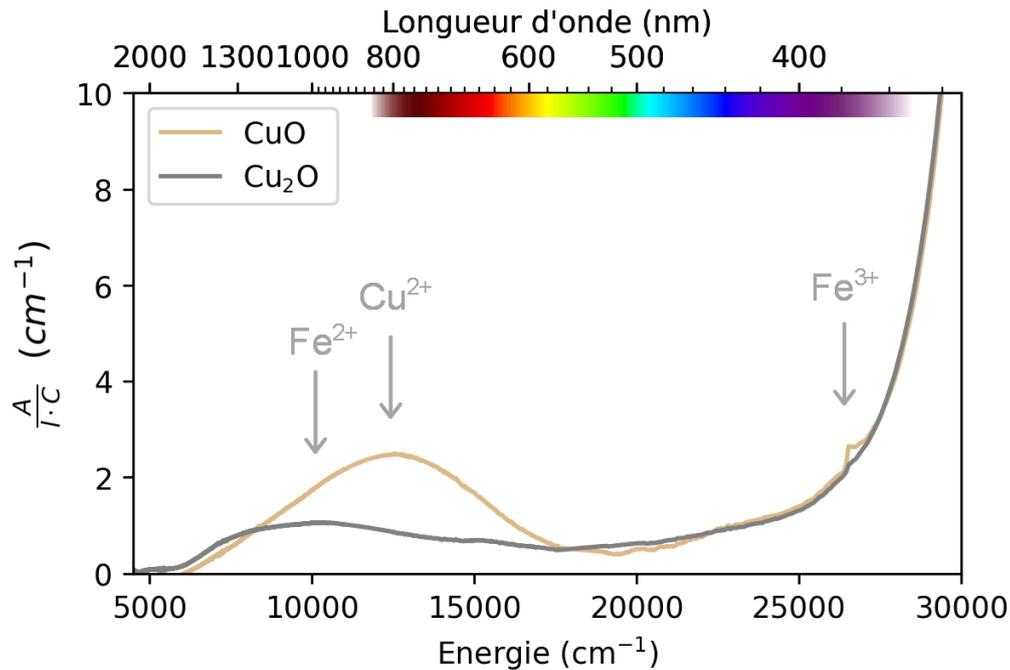


FIGURE A.1 Spectres d'absorption optiques normalisés par l'épaisseur et la concentration (mol% CuO) des deux verres préparés avec CuO ou Cu₂O comme source de cuivre, et l'étain comme réducteur.

Sur le spectre du verre préparé avec CuO, on observe le pic d'absorption de Cu²⁺ centré à 12500 cm⁻¹. Une contribution du Fe²⁺ à ce pic est possible, car il est légèrement asymétrique. Un petit pic à 26300 cm⁻¹ indique la présence de Fe³⁺. On note que l'absorbance causée par Cu²⁺ est relativement faible, puisque son maximum est à $\frac{A}{l \cdot C} = 2.5$. Cette valeur correspond environ à celle obtenue avec le verre BX9 0.25-1, pour lequel $\frac{Cu^{2+}}{Cu_{tot}} = 0.094$ (voir partie 3.3.1). C'est donc environ un dixième seulement qui est sous forme Cu²⁺ dans le verre préparé à partir de CuO dans cette annexe. Dans le verre préparé à l'aide de Cu₂O, le pic de Cu²⁺ n'est pas présent. Le pic à 26300 cm⁻¹ est d'autre part remplacé par celui de Fe²⁺ à 10000 cm⁻¹. Ce test permet donc de conclure que le cuivre au degré d'oxydation (I) sous forme de Cu₂O permet d'obtenir une réaction de réduction plus poussée qu'avec le cuivre initial à l'état d'oxydation (II) sous forme de CuO, si la proportion d'étain reste constante.

Annexe B

Épaisseur d'analyse en détection de fluorescence X

But recherché

On souhaite dans cette annexe déterminer quelle partie de l'échantillon est représenté dans les spectres XANES enregistrés avec le mode de détection de fluorescence X.

Le mode de détection en fluorescence X mesure les rayons-X ré-émis après l'absorption du faisceau incident, qui sont atténués par absorption selon l'épaisseur à traverser pour sortir de l'échantillon. Les premiers μm sont donc exacerbés dans le signal mesuré. Les rayons-X incidents également sont atténués quand ils pénètrent dans l'échantillon, ce qui a comme conséquence qu'à une plus grande profondeur, l'intensité du faisceau incident est moins grande, et l'intensité des rayons-X émis par fluorescence est par conséquent également réduite. Évaluons quantitativement ces grandeurs.

Définition des notations

On note E_i l'énergie des photons X incidents, et E_f l'énergie des photons émis par fluorescence. E_i est varié lors de la mesure du spectre XANES, tandis que E_f , indépendant de E_i , ne dépend que des niveaux d'énergie de l'élément absorbeur.

La loi de Beer-Lambert pour un échantillon d'épaisseur x s'écrit, avec I_0 l'intensité incidente et I_t l'intensité transmise : $\frac{I_t}{I_0} = e^{-\mu(E)x}$.

On définit deux "longueurs d'absorption" l_i et l_f pour lesquelles $\mu(E_i)l_i = 1$ et $\mu(E_f)l_f = 1$. Ainsi, si un échantillon a une épaisseur l_i , son absorbance $\ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right)$ à l'énergie E_i est 1. A l'énergie E_i , la loi de Beer-Lambert peut donc s'écrire :

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-x/l_i} \tag{B.1}$$

On définit également une longueur d'absorption effective l_{eff} par :

$$l_{eff} = \frac{l_i \cdot l_f}{l_i + l_f} \quad (\text{B.2})$$

Notation	Définition	Nom
E_i		énergie des photons X incidents
E_f		énergie des photons X émis par fluorescence
l_i	$\mu(E_i)l_i = 1$	longueur d'absorption à l'énergie E_i
l_f	$\mu(E_f)l_f = 1$	longueur d'absorption à l'énergie E_f
l_{eff}	$\frac{l_i \cdot l_f}{l_i + l_f}$	longueur d'absorption effective

TABLEAU B.1 Notations utilisées pour l'évaluation de la profondeur d'analyse en détection de fluorescence X

Détermination de l'épaisseur analysée

Dans un échantillon considéré infiniment épais, on définit l'abscisse x tel que sur le schéma de la Figure B.1. $x=0$ correspond à la surface de l'échantillon. Considérons une profondeur x quelconque, et une zone entre x et $x + dx$.

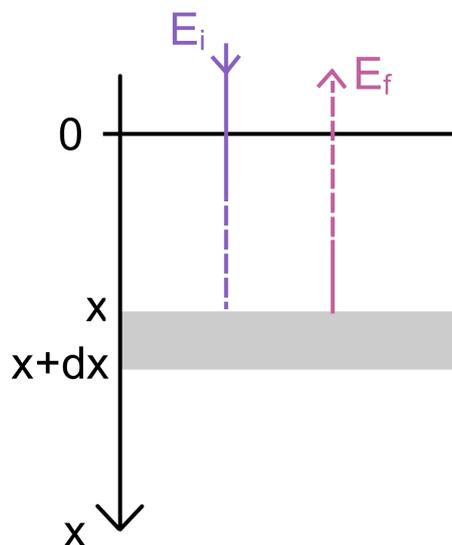


FIGURE B.1 Schéma montrant les photons incidents et émis par fluorescence à partir de la zone entre la profondeur x et $x + dx$

Les photons X incidents (d'énergie E_i) sont atténués entre la surface et la profondeur x . L'intensité arrivant en x est donc : $I_0 \cdot e^{-x/l_i}$. L'intensité émise par fluorescence est proportionnelle à l'intensité reçue en x . Entre x et $x + dx$, l'intensité produite par fluorescence est donc proportionnelle à :

$$e^{-x/l_i} dx$$

En sortant de l'échantillon, les photons émis par fluorescence sont à leur tour atténués. L'intensité provenant de la zone entre x et $x + dx$ et qui parvient à sortir de l'échantillon est proportionnelle à :

$$e^{-x/l_f} \cdot e^{-x/l_i} dx$$

soit :

$$e^{-x/l_{eff}} dx$$

On veut déterminer pour chaque profondeur h quelle proportion du signal mesuré provient de la zone entre la surface et h .

Calculons l'intégrale S :

$$S = \int_0^h e^{-x/l_{eff}} dx$$

$$S = l_{eff}(1 - e^{-h/l_{eff}})$$

La proportion P du signal mesuré provenant de la zone entre la surface et h s'écrit donc :

$$P = (1 - e^{-h/l_{eff}}) = \frac{S}{l_{eff}} \quad (\text{B.3})$$

Le coefficient $1/l_{eff}$ provient du fait que l'ensemble du signal détecté provient de l'échantillon. Or $\lim_{h \rightarrow +\infty} (1 - e^{-h/l_{eff}}) = 1$. L'équation B.3 peut aussi s'écrire :

$$h = -l_{eff} \ln(1 - P) \quad (\text{B.4})$$

Prise en compte de la géométrie

Jusqu'ici, on a considéré une géométrie avec une incidence normale. Ce n'est pas le cas dans l'expérience réalisée. On a un angle d'incidence de 45° , et un angle de 90° entre le faisceau incident et le détecteur (Figure B.2). Parcourir la distance d (en entrant puis en sortant de l'échantillon) revient pour les rayons-X à explorer une épaisseur $h = d/\sqrt{2}$.

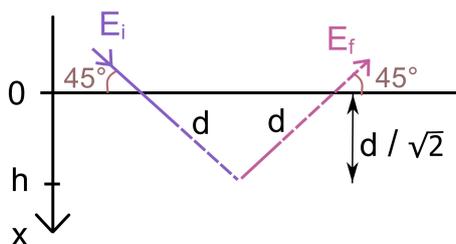


FIGURE B.2 Schéma montrant la modification d'épaisseur analysée amenée par l'angle d'incidence de 45° et l'angle entre le faisceau incident et le détecteur de 90° .

Finalement, l'épaisseur h correspondant à une proportion de signal P s'écrit :

$$h = \frac{-l_{eff}}{\sqrt{2}} \ln(1 - P) \quad (\text{B.5})$$

Application au verre B 0.2-2

Pour le verre B 0.2-2, on évalue à l'aide d'AbsorbiX, avec $E_i = 8.9$ eV (seuil K de Cu) et $E_f = 8.0$ eV (raie de fluorescence K_α de Cu) :

$$l_i = 92.5 \mu\text{m} \quad \text{et} \quad l_f = 68.0 \mu\text{m}$$

En prenant les proportions 0.5 ; 0.8 ou 0.99, l'équation B.5 indique que :

- 50% du signal XANES provient de la zone entre la surface et $19.2 \mu\text{m}$,
- 80% du signal XANES provient de la zone entre la surface et $44.6 \mu\text{m}$,
- 99% du signal XANES provient de la zone entre la surface et $127.6 \mu\text{m}$.

On note que les résultats ne sont modifiés que de $2 \mu\text{m}$ environ si l'on décide de faire le même calcul en ne considérant qu'une seule longueur d'absorption, moyenne des deux, c'est-à-dire $l_i = l_f = \text{moyenne}(l_i, l_f)$.

Annexe C

Sources possibles du gradient de coloration

Lors de la synthèse du verre B 0.2-2, la première étape (fusion de 2h à 1420 °C) produit un verre incolore qui se colore en rouge lors des striking en présentant un gradient de coloration selon la profondeur dans le creuset : la surface en contact avec l'air pendant la fusion se colore plus vite que le verre qui se situait au fond du creuset. Les photos de la Figure C.1 montrent ce développement de la couleur sous forme de gradient. Les morceaux avec gradient de coloration sont étudiés dans cette partie : ils sont coupés pour étudier le profil allant de la surface de fonte au fond du creuset.

Les parties qui apparaissent noires sur les photos, prises sur une table lumineuse (lumière transmise) sont d'aspect opaque lorsqu'on les observe en lumière réfléchie. Leur couleur varie de rouge-marron clair (milieu du morceau striqué 15h30) à rouge-marron foncé (en haut des morceaux striqués 7h et 15h30 sur les photos). Ces aspects opaques se rapprochent des verre "hematinone" plus souvent décrits en archéologie (voir partie 1.6).

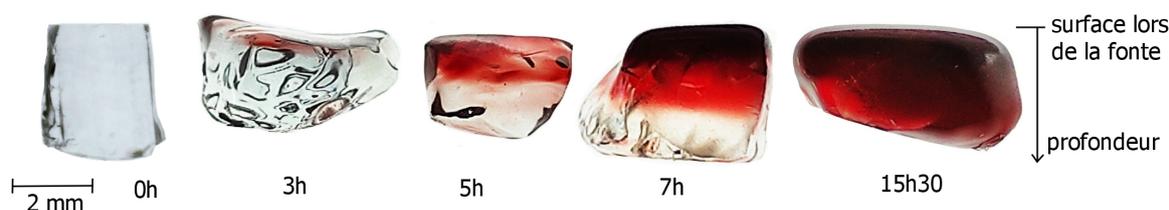


FIGURE C.1 Mise en évidence d'un gradient de coloration lors du striking du verre B 0.2-2, liée à la surface exposée à l'air pendant la fonte

Gradients de composition créés lors de la fusion

La Figure C.5 montre les variations de composition mesurées par EPMA selon les coupes d'un morceau sans striking, et de morceaux avec 7h et 15h30 de striking à 680 °C. Par souci de lisibilité, seule la partie jusqu'à 700 µm sous la surface est présentée : les concentrations sont constantes pour les profondeurs au-delà de 700 µm.

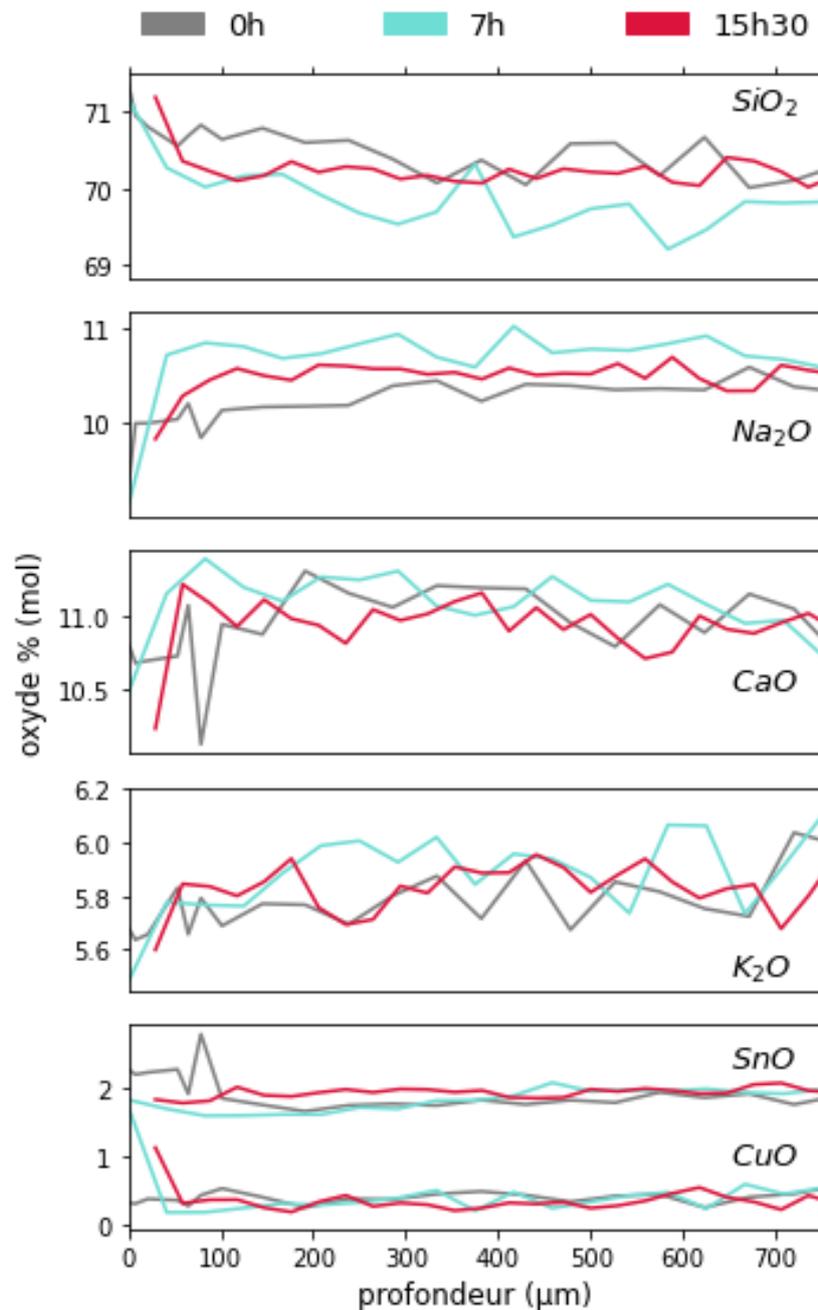


FIGURE C.2 Profils de concentration à différents temps de recuit mesurés par EPMA selon la profondeur, soit la distance depuis la surface qui était en contact avec l'air lors de la fonte

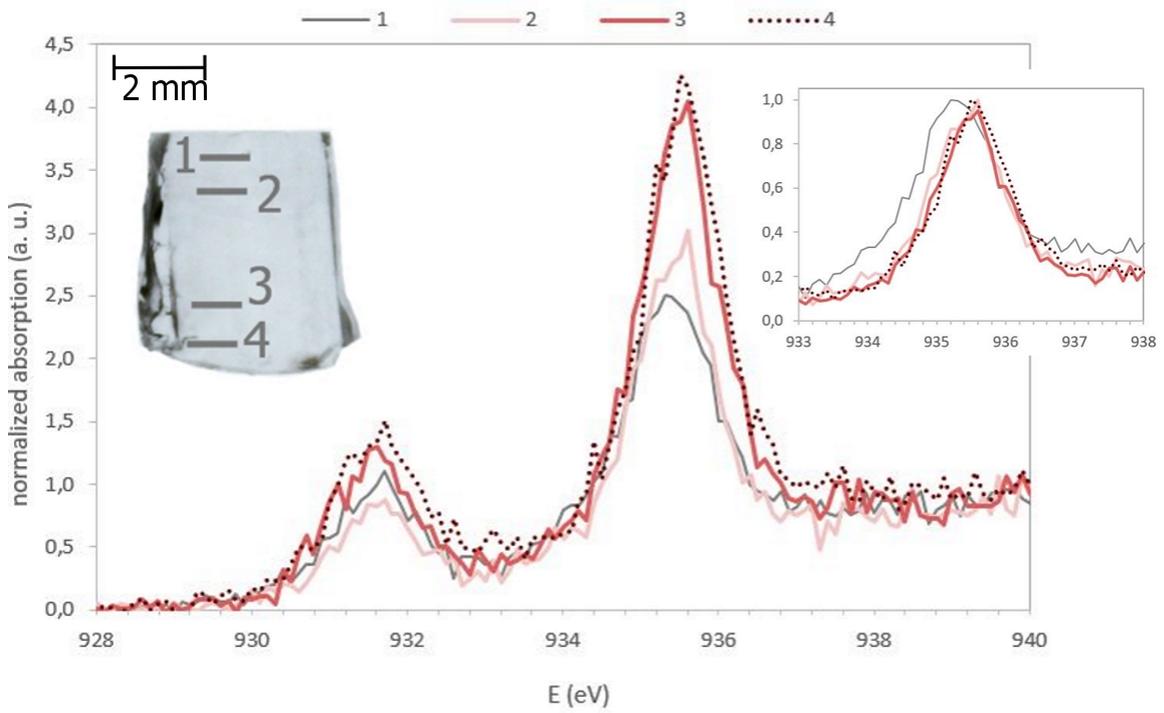
Les profils de concentrations montrent une augmentation de la concentration de cuivre, étain et SiO_2 sur les $100\ \mu\text{m}$ les plus proches de la surface, pour les morceaux strikés 7h et 15h30. Une diminution proche de la surface est à l'inverse observée pour Na_2O , CaO et K_2O . Aucune variation n'est constatée sur l'autre bord des morceaux, du côté du fond du creuset. Les autres éléments ne sont pas représentés car ils présentent un profil plat. Pour le morceau non striké, on ne voit pas d'augmentation du cuivre près de la surface, mais la tendance pour les autres éléments est la même que pour les morceaux strikés.

Ces variations proches de la surface rappellent celles observées par Smedskjaer et Yue [Smedskjaer et Yue, 2011] lors de l'oxydation du cuivre par l'atmosphère en surface d'un verre lors d'un recuit. Dans leur cas, les profils de composition de surface sont liées à des diffusions de cations qui migrent en assurant la neutralité électrique après l'oxydation du cuivre. Cependant, la direction de migration du calcium est inversée ici par rapport à l'étude de Smedskjaer et Yue, qui de plus concerne environ $200\ \text{nm}$ et non $100\ \mu\text{m}$ sous la surface. De plus, plusieurs éléments multivalents dans B 0.2-2 (cuivre et étain principalement) compliquent sans doute les processus. Pour comprendre les profils de diffusion dans ce cas, une technique plus adaptée à des analyses à ces échelles spatiales est préférable, car les tendances de variations vues sur la Figure C.2 ne sont pas assez claires pour une étude quantitative. Par exemple la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) utilisée par [Cooper *et al.*, 1996] pourrait être considérée.

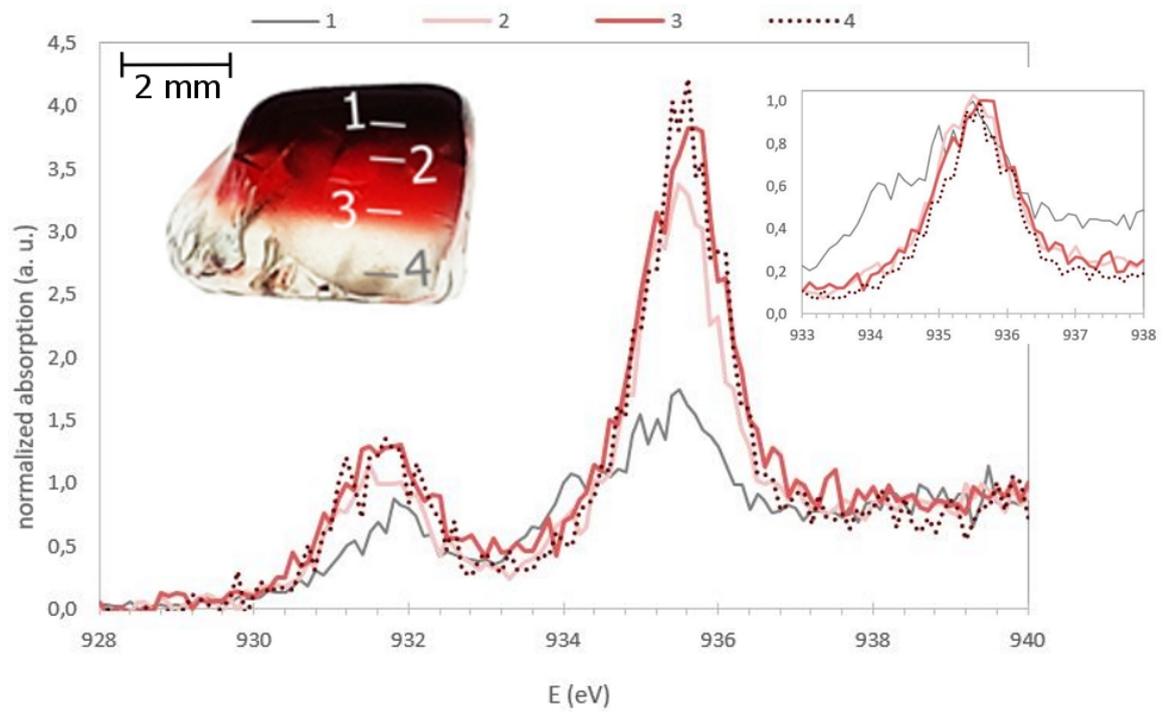
Toutefois, le gradient de coloration prend en quelques heures une étendue spatiale de l'ordre du millimètre comme montré dans les photos de la Figure C.1, très grande devant ces profils de concentration en surface. Sur cette échelle spatiale, la composition du verre est constante, y compris concernant les concentrations de cuivre et d'étain. Ces profils de concentrations présents sur les $100\ \mu\text{m}$ près de la surface ne sont donc pas seuls responsables du gradient de coloration.

Gradients de redox lors de la fusion et du striking

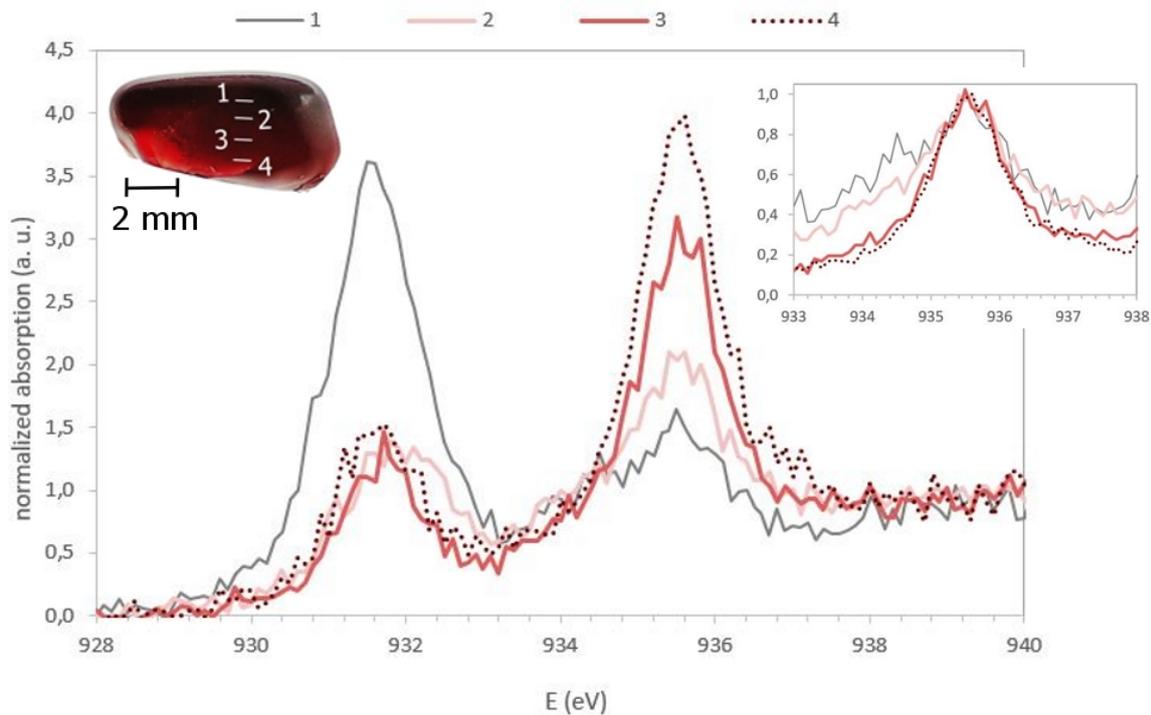
La spectroscopie XANES au seuil L_3 du cuivre permet d'évaluer qualitativement les variations du redox du cuivre le long de la coupe allant de la surface de fonte au fond du creuset, avec un faisceau focalisé à $5 \times 200\ \mu\text{m}^2$. La méthode d'analyse est décrite dans la partie 2.3.3. La Figure C.3 présente les spectres XANES obtenus à différentes profondeurs sous la surface de fonte pour le morceau sans striking, à 7h et à 15h30 de striking.



(a) verre sans striking



(b) striking 7h



(c) striking 15h30

FIGURE C.3 Spectres XANES au seuil Cu-L₃ à différents point d'intérêt sur une coupe (de la surface de fonte au fond du creuset) à différents temps de striking à 680°C. Les encadrés montrent le pic de Cu⁺ à 935.4 eV normalisé à son maximum.

Dans ces trois échantillons, on voit (à part pour 15h30 point 1) que le pic du Cu²⁺ à 931.6 eV varie peu selon la profondeur sous la surface de fonte, alors que le pic associé à Cu⁺ (à 935.4 eV) augmente lorsqu'on s'éloigne de cette surface et qu'on va vers le fond du creuset. Cette variation du pic de Cu⁺, présente dès le verre trempé non striqué, révèle qu'il y a un gradient de redox du cuivre le long de ces coupes surface-fond du creuset sur des échelles du mm donc plus grandes que les variations de composition de surface. Il y a une augmentation de la concentration de Cu⁺ quand on s'éloigne de la surface. Le pic de Cu²⁺ étant environ constant, on déduit par élimination que la concentration de Cu⁰ suit un gradient de concentration le long de cette coupe, à l'échelle millimétrique : la concentration de Cu⁰ diminue avec la profondeur sous la surface de fonte. Cette conclusion est contre-intuitive, puisque ça voudrait dire que la partie la plus réduite est celle proche du contact avec l'air. Aucun mécanisme pouvant expliquer ce résultat ne peut pour l'instant être proposé.

Les encadrés dans la Figure C.3 montrent la normalisation à 1 au maximum du pic associé à Cu⁺ (935.4 eV), ce qui permet de visualiser plus aisément des décalage en énergie de ce pic pour un même échantillon. Les points les plus proches de la surface de fonte présentent un décalage vers les petites énergies, avec des pics qui sont légèrement asymétriques. Ce décalage peut être amené par une contribution due au spectre du cuivre métallique. En effet, le cuivre métallique et la cuprite présentent un pic d'absorption (moins intense que l'absorption par Cu²⁺) à 933.5 et 934.5 eV respectivement [Groni *et al.*, 1989], c'est-à-dire légèrement

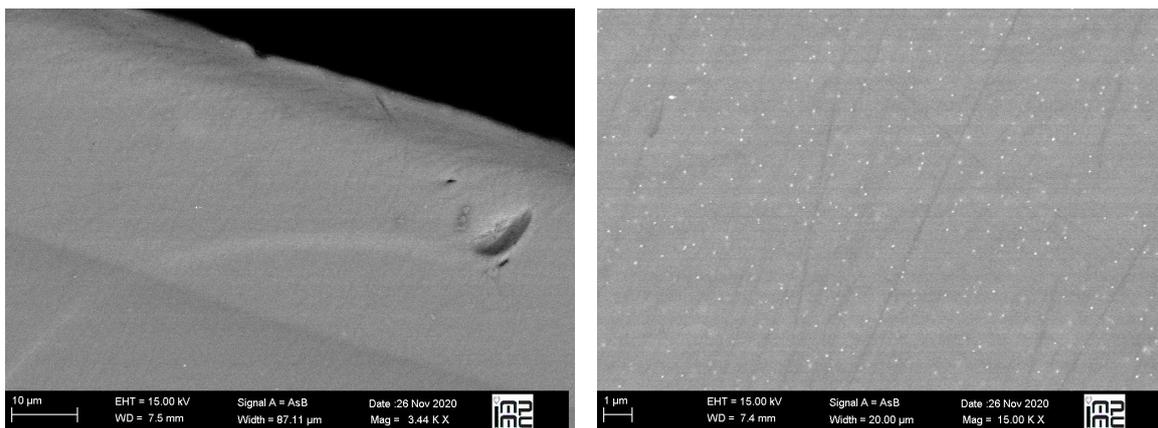
décalé vers les petites énergies par rapport aux ions Cu^+ (voir partie 2.3.2). Aucune des autres analyses n'indiquerait la précipitation de cuprite, ce décalage peut donc être interprété comme du cuivre métallique qui contribue à ce pic d'absorption, en le rendant asymétrique.

Le point 1 du morceau striqué 15h30 présente un spectre XANES avec un pic associé à Cu^{2+} (938.6 eV) bien plus important que les autres spectres. Il est possible que ce point corresponde à une couche plus proche de la surface, où le cuivre est au contraire bien plus oxydé. Les repérages des positions lors des expériences sur synchrotron ne sont pas assez précises pour déterminer la distance exacte à la surface. Ainsi, on ne sait pas dire si ce point correspond à la zone de 100 μm sous la surface où des variations de composition sont observés (Fig. C.2).

Conséquences sur la répartition spatiale des nano-particules

Les images MEB (Figure C.4) du morceau striqué 15h30 montrent une couche de 39 μm apparaissant plus claire, ce qui indique une densité plus grande. Les analyses EDS indiquent que la concentration de cuivre est plus importante que dans le reste de l'échantillon (Figure C.5). Les concentrations de K, Na, Ca semblent également modifiés dans cette couche par rapport au reste du verre. Les évaluations de concentrations par EDS sont cependant peu précises, pour des variations aussi faibles. Il n'y a pas de cristaux dans cette couche et juste en dessous. Les particules sont présentes en dessous de cette couche (entre 50 et 2000 μm). On n'observe plus de particules entre 2000 et 2900 μm de profondeur (bord de l'échantillon).

L'observation MEB du morceau non striqué n'a révélé qu'une surface lisse. Des particules (entre 50 et 140 μm) sont observées dans le morceau striqué 7h mais une étude systématique n'a pas été faite. La couche de surface présente dans le morceau striqué 15h30 n'est pas visible à 7h de striking.



(a) Image MEB prise à la surface en contact avec l'air lors de la fonte.

(b) Image MEB prise à 75 μm de la surface en contact avec l'air lors de la fonte.

FIGURE C.4 Images MEB dans l'échantillon du verre B 0.2-2 striqué 15h30 à 680 °C présentant un gradient de coloration.

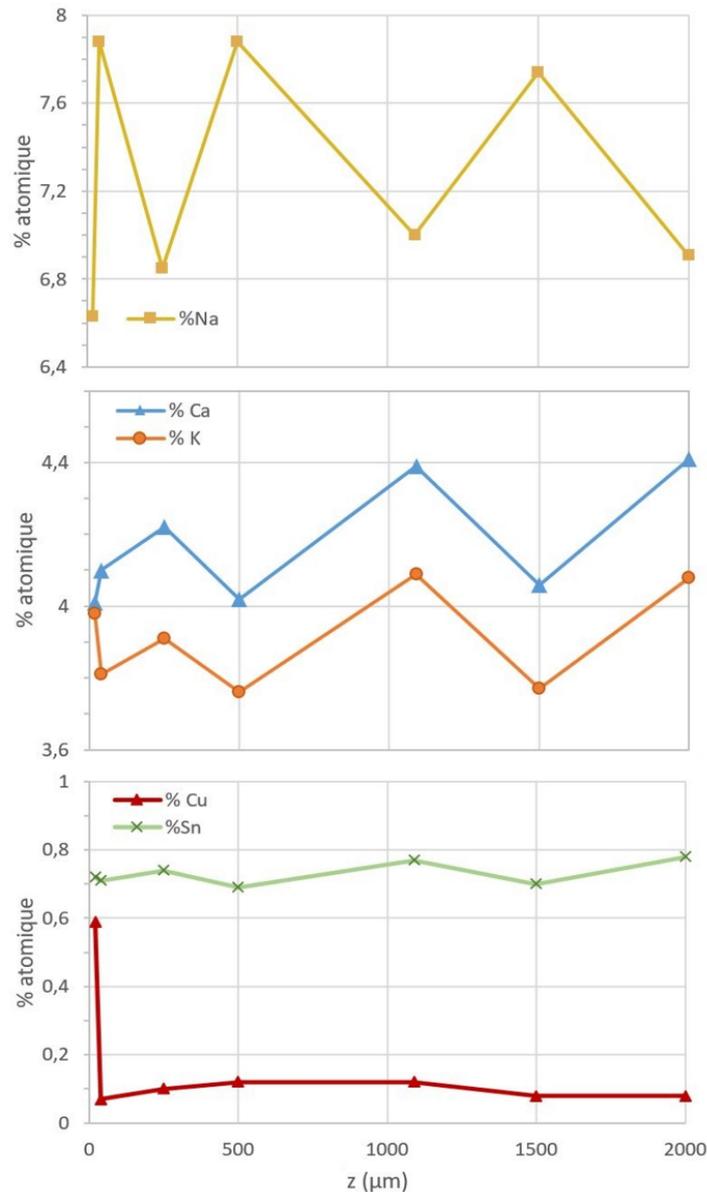


FIGURE C.5 Profils de concentration pour le recuit de 15h30 mesurés par EDS sur le MEB selon la profondeur

Les densité surfaciques de particules et leur taille sont extraites des images MEB enregistrées à différentes profondeurs pour le striking de 15h30, selon la méthode de seuillage de l'image décrite dans la partie 2.6.3. Les résultats sont présentés dans la Figure C.6. La partie entre 0 et 50 μm de profondeur ne présente aucune particule. Leur nombre augmente fortement entre 50 et 600 μm de profondeur, avant de redescendre progressivement entre 600 μm et 2000 μm. Au delà et jusqu'au bord de l'échantillon (2900 μm), on n'observe plus de cristaux. Leur taille moyenne varie entre 60 et 70 nm jusqu'à 250 μm de profondeur, et augmente ensuite de manière progressive jusqu'à atteindre 80 nm autour de 1250-1500 μm. La dernière image, prise à 2000 μm de profondeur, montre en revanche des cristaux plus petits.

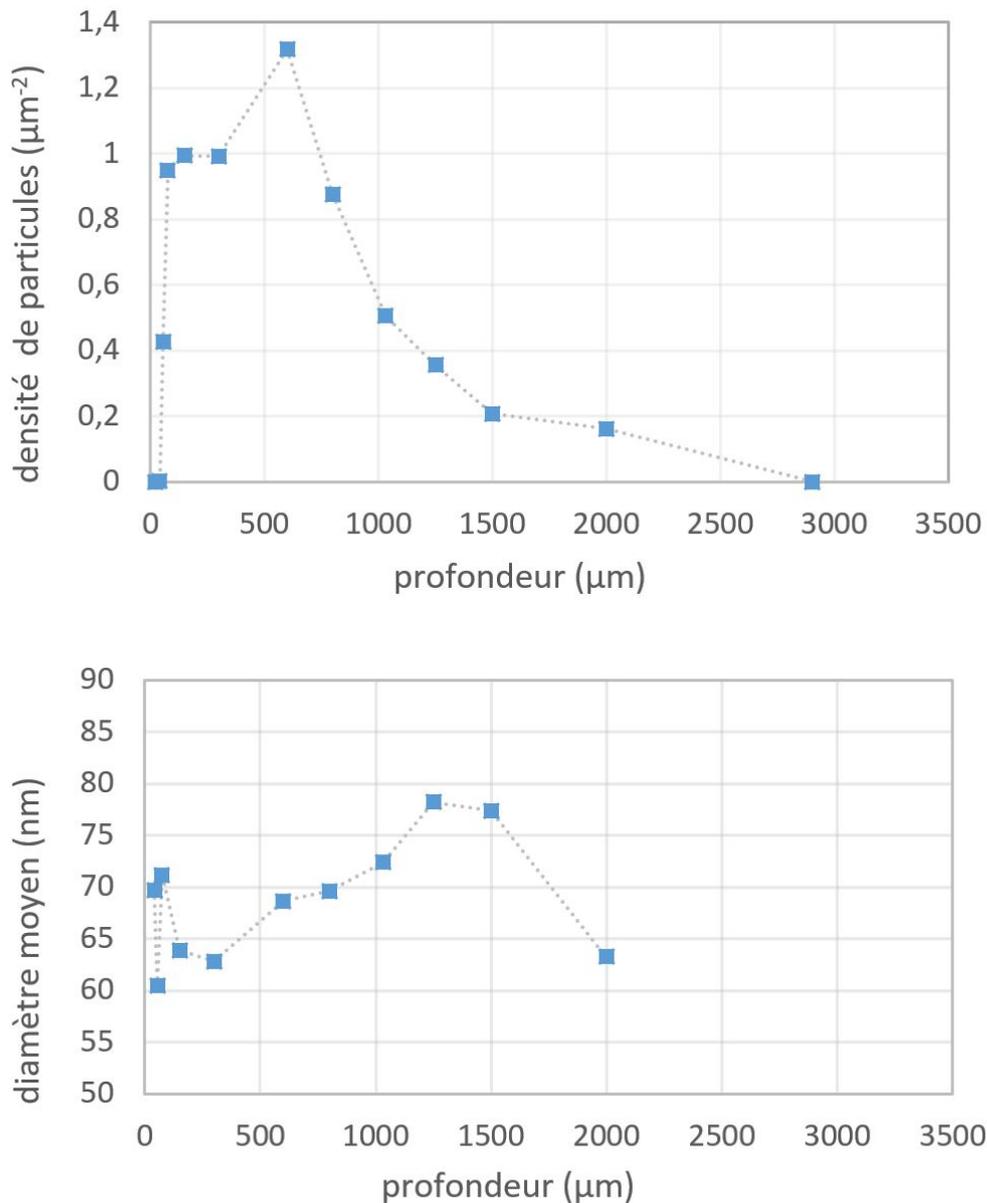


FIGURE C.6 Répartition spatiale des cristaux dans l'échantillon de Bring recuit 15h30 à 680 °C présentant un gradient de coloration.

Cette répartition de particules est cohérente avec le gradient de redox observé en XANES (Fig C.3) selon la profondeur sous la surface de fonte, qui indique une concentration de cuivre réduit à l'état métallique qui décroît de la surface vers le fond du creuset. En effet, la répartition des cristaux le long de ce profil peut se comprendre avec la théorie de la nucléation de LaMer [Polte, 2015], dérivée de la théorie classique de la nucléation. Cette théorie explique le lien entre la cinétique de la nucléation et le contrôle de la taille des nano-particules formées : une sursaturation en soluté importante induit une nucléation rapide c'est-à-dire un nombre important de germes de nucléation. Après l'étape de croissance, la répartition des particules

consiste alors en de nombreuses et petites particules. A l'inverse, si la sursaturation en soluté est réduite, le nombre de noyaux formés diminue, et après l'étape de croissance on obtient une répartition de particules moins nombreuses mais plus grosses [Polte, 2015].

Entre 250 μm et 1500 μm de profondeur, on observe globalement une évolution allant de nombreuses et petites particules, vers des particules plus rares mais plus grosses (Fig C.6). La diminution de concentration de cuivre métallique le long du profil de profondeur explique cette répartition des particules : la sursaturation de cuivre proche de la surface (250 μm de profondeur) est élevée et permet une nucléation rapide, tandis que plus loin de la surface, la nucléation est ralentie. Cela explique également l'apparition de la couleur en premier proche de la surface.

bilan sur le gradient de coloration

L'étude de morceaux présentant le gradient de coloration amène des éléments de compréhension de cette hétérogénéité. La composition de ces verres, étudiée par EPMA, montre une **composition constante le long de la coupe** allant de la surface au fond du creuset, sauf sur les 100 μm proches de la surface. Pour étudier ces diffusions et probables réactions redox de surface, une technique plus adaptée à cette résolution spatiale est nécessaire. Le gradient de couleur ne semble pas associé à des variations de composition, puisqu'il se produit à l'échelle du millimètre et non sur 100 μm .

Sur cette échelle millimétrique, ce sont des **variations du redox du cuivre** qui sont constatées par spectroscopie XANES au seuil L_3 du cuivre. La concentration en Cu^+ augmente avec la profondeur sous la surface, tandis que celle de Cu^{2+} semble rester constante. Par élimination, on établit que c'est la **concentration de cuivre métallique**, cristallisé ou non (pour le verre trempé non striké) qui décroît de la surface de fonte vers le fond du creuset. Cela est cohérent avec la répartition en nombre et en taille des cristaux le long de ce profil. L'origine de ce gradient de redox reste cependant à comprendre, puisqu'en plus son sens est contre-intuitif, avec d'avantage de cuivre réduit proche de la surface que l'on attend plus oxydée.

Pour mieux comprendre l'origine de ce gradient de redox, il serait intéressant d'étudier comment il varie avec la présence de quantités variable d'étain, avec une fusion sous un gaz neutre comme l'azote, ou bien sans contact gazeux (dans un moule fermé). La dépendance de son étendue spatiale avec le temps de fusion pourrait également permettre de le relier à des processus diffusifs de gaz ou de trous d'électrons dans le verre fondu.

Annexe D

Traitements thermiques sous ArH₂

Fusions sous Ar/H₂ puis recuits proches de T_g

Le suivi des spectres XANES est également réalisé sous atmosphère réductrice Ar/H₂ en-dessous des températures de transition vitreuse de deux verres dont la composition est décrite dans le Tableau D.1. Leur formulation est la même que CA60.10, avec le calcium remplacé par du potassium ou du magnésium. Des photos sont montrées sur la Figure D.1. La température de transition vitreuse de MA60.10 est mesurée à 769°C. Celle de KA60.10 n'a pas pu être déterminée par DSC. A la place, elle est évaluée à 843°C (sans le cuivre) à l'aide du programme i-Melt, qui compare la composition donnée à une base de donnée pré-existante [Le Losq *et al.*, 2021].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CuO
MA60.10					
sans Cu	60	10	30	-	-
avec Cu	58,54	9,76	29,27	-	2,5
KA60.10					
sans Cu	60	10	-	30	-
avec Cu	58,54	9,76	-	29,27	2,5

TABLEAU D.1 Compositions nominales (mol%) des verres modèles étudiés sous atmosphère réductrice dans cette annexe.

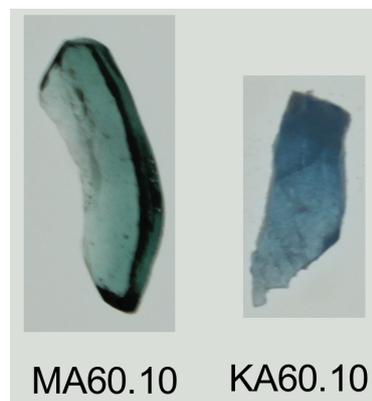


FIGURE D.1 Photos des échantillons.

<i>verre</i>	<i>T essai</i> (°C)	<i>T/T_g</i>	<i>durée (min)</i>	<i>coloration</i>	<i>résultat qualitatif sur XANES</i>
KA60.10	1320	1,57	0,5	incolore	non modifié
	520	0,62	79	rouge	Cu ⁰ très peu visible
MA60.10	1400	1,8	0,5	rosé	non modifié
	788	1,02	91	rosé	Cu ⁺ descend et Cu ⁰ peu visible

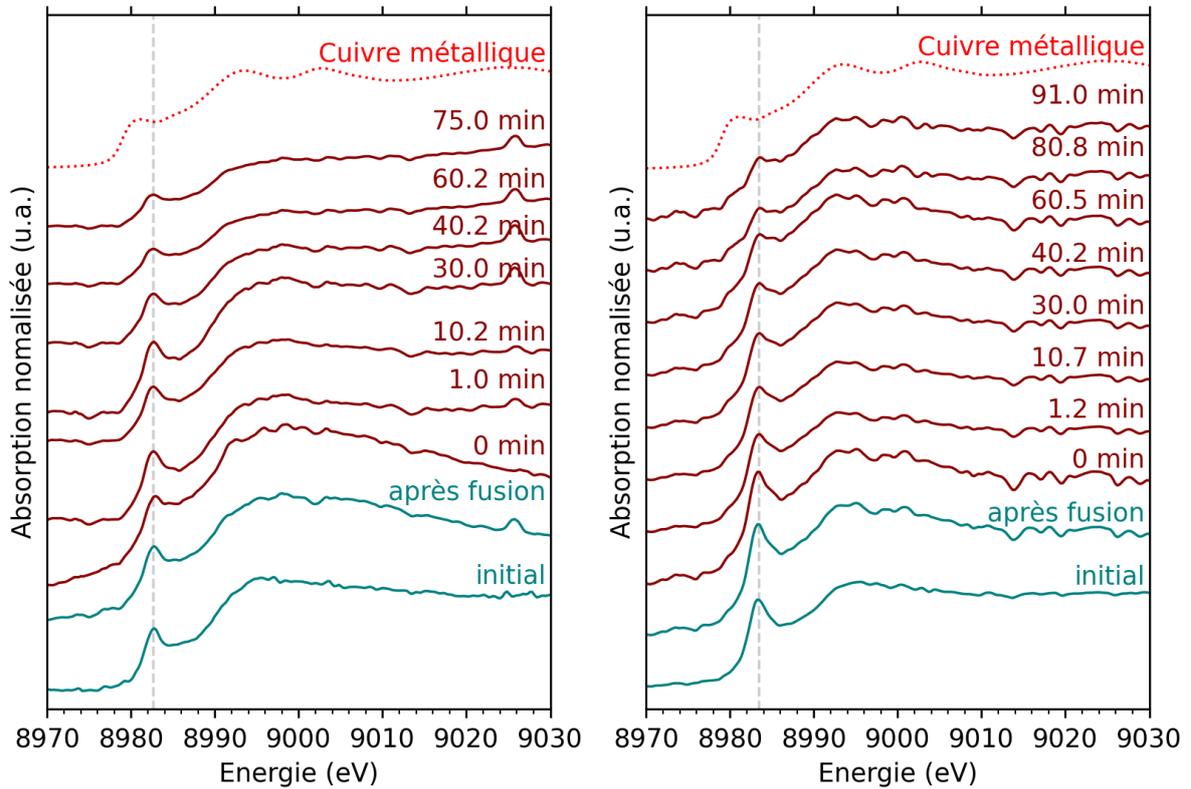
TABLEAU D.2 Tableau synthétique des essais en température sous Ar/H₂ ayant conduit à la cristallisation de cuivre métallique en dessous des températures de fusion des verres (estimées à $1.5 \times T_g$). Chaque ligne correspond à une étape de traitement thermique, et une indication de couleur indique une trempe entre les étapes.

Les verres KA60.10 et MA60.10 sont fondus pendant 30s sous Ar/H₂ (respectivement 1320 °C soit $T/T_g \approx 1.57$ et 1400 °C soit $T/T_g = 1.29$) et trempés. Le chauffage est ensuite repris sous la même atmosphère réductrice pour un recuit en dessous des températures de transition vitreuse des deux verres. KA60.10 est recuit à 788 °C ($T/T_g \approx 0.62$) pendant 79 min. MA60.10 est recuit à 788 °C ($T/T_g = 1.02$) pendant 91 min (voir Tableau 5.3).

Après l'étape de fusion, KA60.10 est resté incolore tandis qu'une coloration rouge pâle est apparue pour MA60.10. Une coloration rouge apparaît lors du recuit de KA60.10, et la couleur rouge pâle est maintenue pour MA60.10.

La Figure D.2 montre les suivis des spectres XANES au seuil K du cuivre enregistrés pendant ces traitements thermiques. La fusion de 30s laisse les spectres inchangés. Dans les deux cas, l'évolution la plus visible durant l'étape de recuit est la diminution du pic de pré-seuil vers 8983 eV. Cela correspond à la diminution de la proportion d'ions Cu⁺. Un léger épaulement à 8980 eV, qui est l'énergie du pic de pré-seuil du cuivre massif, apparaît au fil du recuit. Cela est plutôt plus visible pour MA60.10 (Fig. D.2b) que KA60.10 (Fig. D.2a). Pour ce dernier, l'apparition de cuivre métallique se traduit par l'élargissement du pic vers 8983 eV déjà présent.

La diminution de la proportion de Cu⁺ au cours du recuit sous la température de transition vitreuse permet d'affirmer que dans ce cas également, la réduction $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ est majoritaire par rapport à $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$. La cristallisation du cuivre reste cependant plutôt limitée, si l'on compare par exemple à l'essai précédent où le recuit était réalisé légèrement au dessus de T_g : au bout de 60.1 min, le pic de pré-seuil de Cu⁰ était déjà plus visible (Fig. 5.2).



(a) Fusion à 1320 °C puis recuit à 788 °C sous Ar/H₂ du verre KA60.10 .

(b) Fusion à 1400 °C puis recuit à 520 °C sous Ar/H₂ du verre MA60.10.

FIGURE D.2 Suivis *in-situ* du spectre XANES au seuil K-Cu pendant le traitement thermique sous Ar/H₂ avec une fusion puis recuit en dessous de T_g . Les courbes tracées en bleu sont mesurées à température ambiante, celles en brun sont mesurées en température.

Evolution de l'absorption au seuil XANES

La Figure D.3 montre l'évolution de la différence d'absorption entre les énergies en-dessous et au-dessus du seuil d'absorption K du cuivre, pendant une fusion prolongée (à $T/T_g = 3$) d'un verre initialement très concentré en cuivre. La baisse de cette hauteur de seuil pendant le traitement thermique indique la diminution de la concentration totale du cuivre dans l'échantillon.

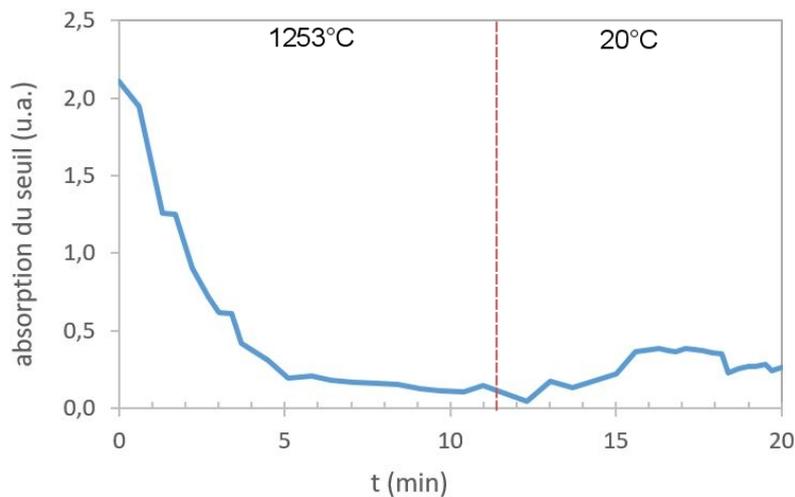


FIGURE D.3 Evolution temporelle de la hauteur du seuil XANES pendant la fusion à 1253°C sous Ar/H₂ du verre NCu67.17, présentée dans la Figure 5.8b.

Evolution des spectres XANES sous air et sous azote pour le verre PbCu 15-10 fondu à 700 °C

La Figure D.4 montre l'évolution des spectres XANES au seuil K de Cu pendant des traitements thermiques à 700°C sous air ou sous atmosphère d'azote. Avant le traitement thermique, le spectre XANES indique que la grande majorité du cuivre se trouve à l'état Cu²⁺. Les évolutions pendant les traitements thermiques sont petites, mais montrent que le cuivre reste à l'état oxydé, puisqu'aucun pic correspondant à Cu⁺ n'est constaté. Un changement d'environnement du cuivre est cependant observé, puisqu'on voit dans les deux cas un épaulement vers 8986 eV apparaître. Cette position correspond aux transitions 1s → 4p, du cuivre Cu(II) dans la tenorite CuO (voir partie 2.3.2). Le spectres XANES reflète donc la cristallisation de tenorite ici. C'est également ce qui est constaté avec le spectre Raman de la Figure 5.17.

Un traitement thermique à 700°C sous Ar/H₂ du même verre (Figure 5.13), à l'inverse, permet d'augmenter la proportion de Cu⁺ et d'obtenir ensuite la cristallisation de cuprite (et Cu⁰) avec une étape de recuit.

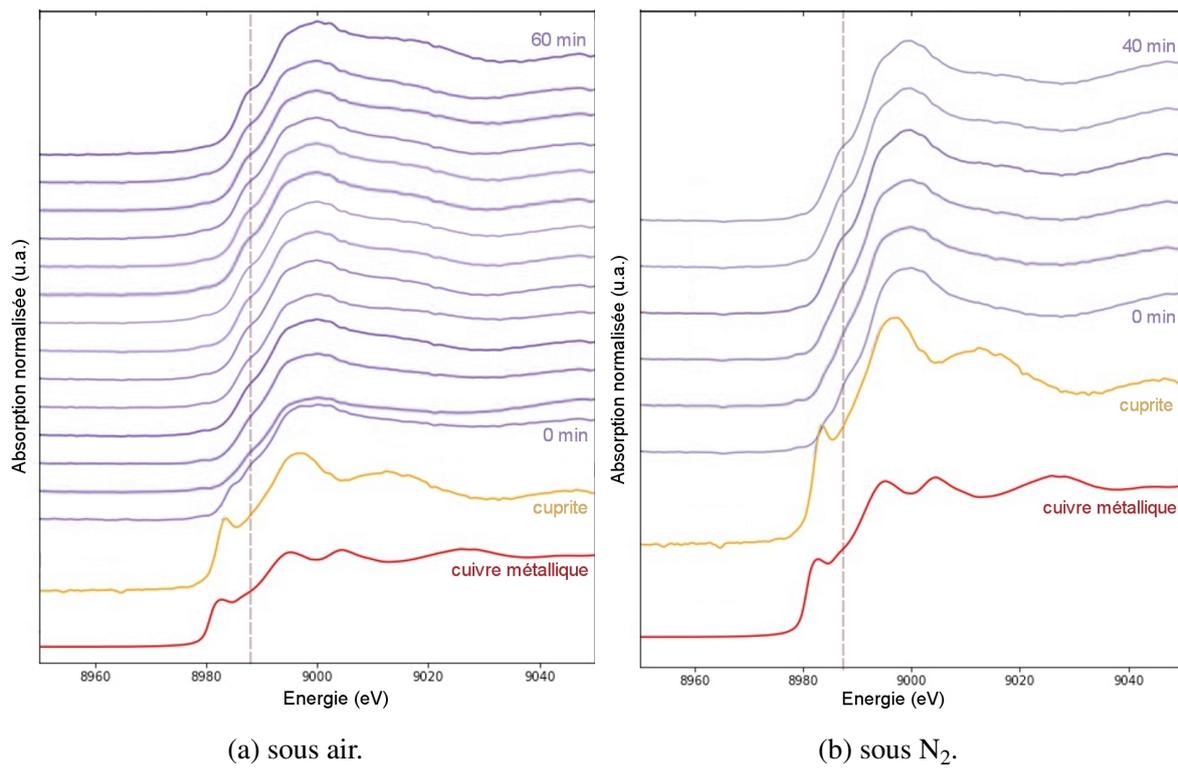


FIGURE D.4 Evolution temporelle de spectre XANES au seuil K de Cu pendant la fusion à 700°C du verre PbCu 15-10.

Annexe E

Informations Annexes à l'article

X-ray Diffraction results on monochrome tesserae

X-ray diffraction was performed with PANALYTICAL X'pert Pro diffractometer with a Co anode, on the polished cross-sections of the samples, laid flat on a silicon disc. Measuring time was 3h per sample, which are spinning to average the signal. Peaks are compared to the PDF-2 2020 ICDD database for phase identification. The resulting diffractograms are shown in Figure E.1.

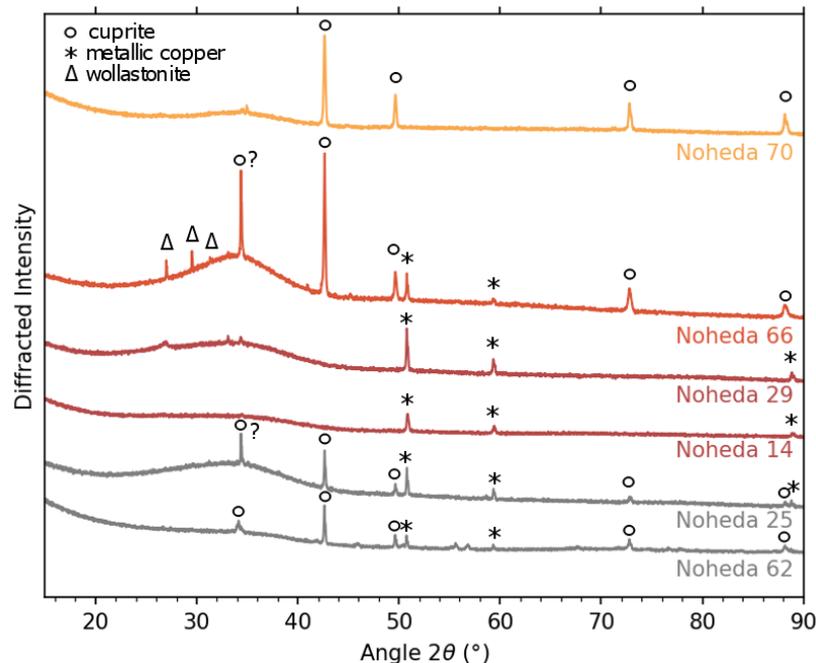


FIGURE E.1 X-ray diffractograms (Co anode) of the studied tesserae.

Question mark indicates a peak that corresponds to cuprite but its intensity is higher than expected. Quartz SiO_2 is a possible candidate for the of this peak. Other phases could not be identified.

Red samples 14 and 29 reveal peaks corresponding to metallic copper, while both orange sample 66 and 70 are found to contain cuprite. In sample 66, weak peaks are assigned to Wollastonite CaSiO_3 . Metallic copper detected in sample 66 is probably due to undissolved copper from the raw materials, observed macroscopically. Thus, X-ray diffraction can be used to determine crystallised phases, but it does not distinguish whether the detected crystals are the colouring ones or undissolved raw materials. In banded samples 25 and 62, both metallic copper and cuprite are identified by X-ray diffraction. It is an average measurement on all the sample, with both the orange and red bands.

Linear combination fitting of XANES spectra

The results of linear combination fitting that are presented in Table 6.1 in the main text article are shown graphically here in Figure E.2.

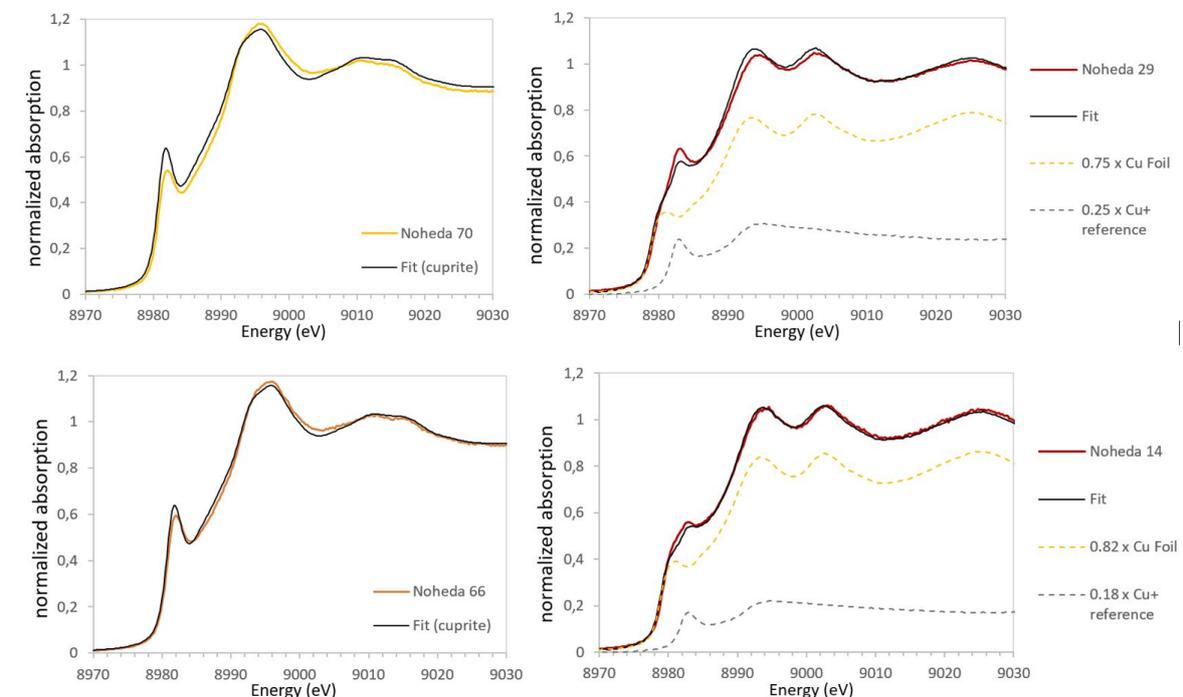


FIGURE E.2 Linear combination fitting of XANES spectra at Cu K-edge of monochrome tesserae.

Undissolved phases observed in sample 25

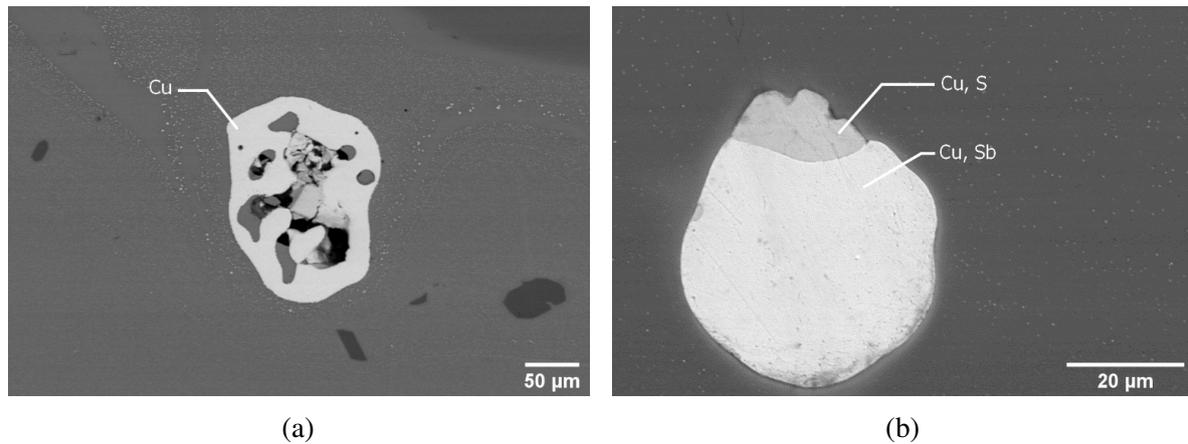


FIGURE E.3 SEM images with AsB detection of undissolved raw material in sample 25 (a) in an orange area and (b) in a red area.

Composition of the monochrome tesserae measured by LA-ICP-MS

	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	SnO	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	PbO	Sb ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO
wt%														
Sample 70	8.79	45.1	3.36	7.56	8.58	0.76	1.23	1.68	0.28	2.94	17.3	0.40	0.57	0.20
Sample 66	8.33	38.2	2.87	5.50	5.69	0.54	0.83	1.05	0.15	1.82	33.2	0.47	0.29	0.19
Sample 29	15.0	57.5	2.49	6.20	1.60	0.14	0.71	0.65	0.11	3.83	9.65	0.85	0.14	0.16
Sample 14	15.3	63.3	2.48	8.05	0.88	0.07	1.38	1.22	0.10	3.18	1.01	0.67	0.49	0.62
mol%														
sample 70	10.63	56.30	2.47	10.11	8.09	0.42	0.98	3.12	0.09	1.38	5.80	0.10	0.30	0.21
sample 66	11.45	54.16	2.40	8.36	6.09	0.34	0.75	2.23	0.05	0.97	12.66	0.14	0.18	0.23
sample 29	16.66	65.88	1.68	7.61	1.38	0.07	0.52	1.11	0.03	1.65	2.98	0.20	0.07	0.16
sample 14	15.78	67.36	1.56	9.18	0.71	0.03	0.94	1.94	0.03	1.27	0.29	0.15	0.22	0.56

TABLEAU E.1 Composition measured by LA-ICP-MS reported from Schibille et al. [Schibille *et al.*, 2020] supplementary information.

Optical absorption spectra of monochrome tesserae

Optical absorption are recorded in reflexion geometry using a PerkinElmer Lambda 1050 spectrometer equipped with an integration sphere that collects the diffused light intensity. Polished samples are laid flat on a Teflon plate. Teflon is also used as the white reference. The Absorbance is computed from the Reflected intensities R as :

$$\text{Absorbance} = -\log (R_{\text{Teflon}}/R_{\text{sample}})$$

The measured optical absorption spectra are presented in Figure E.4. All three sample show an abrupt absorption edge near 600 nm. On the spectrum of sample 14, a weak bump

is observed at 570 nm, which is the position where a plasmon resonance peak is expected due to metallic Cu nano-particles [Lafait *et al.*, 2009]. However, this peak is very weak and broad, which is probably due to a saturation of the detector when the absorbance is too high. Consequently, the shape of this absorption spectrum is hardly different from the step-shaped spectrum of sample 66. Cuprite create a step-shaped spectrum due to its semi-conducting property, with an absorption edge of 2.1 eV (590 nm) for bulk cuprite. The shape and sizes of crystals can shift this edge position [Huang *et al.*, 2018; Thoka *et al.*, 2019]. The position of the absorption steps for cuprite and metallic Cu are quite similar, which is why a deformation of the plasmon peak is very detrimental to the colouring phase identification with this technique.

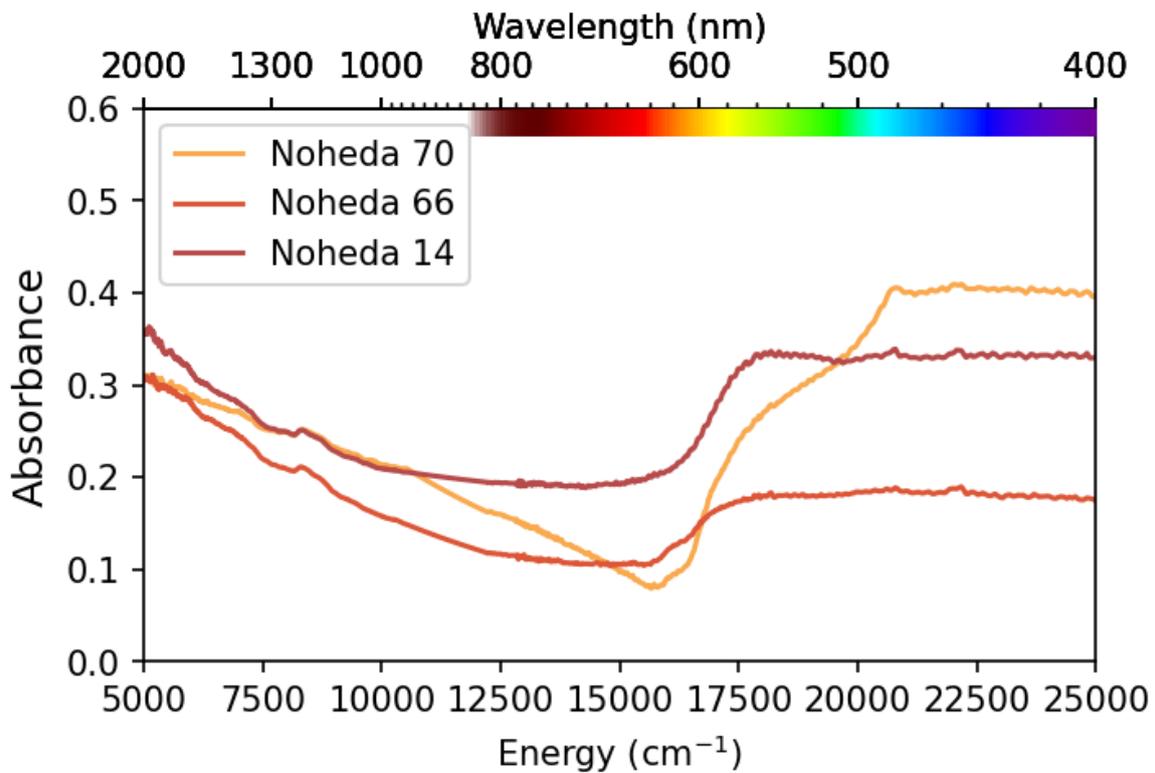


FIGURE E.4 Optical absorption spectra measured in reflexion with integrating sphere of Noheda red and orange samples.

SiO₂-Cu₂O-PbO ternary diagram

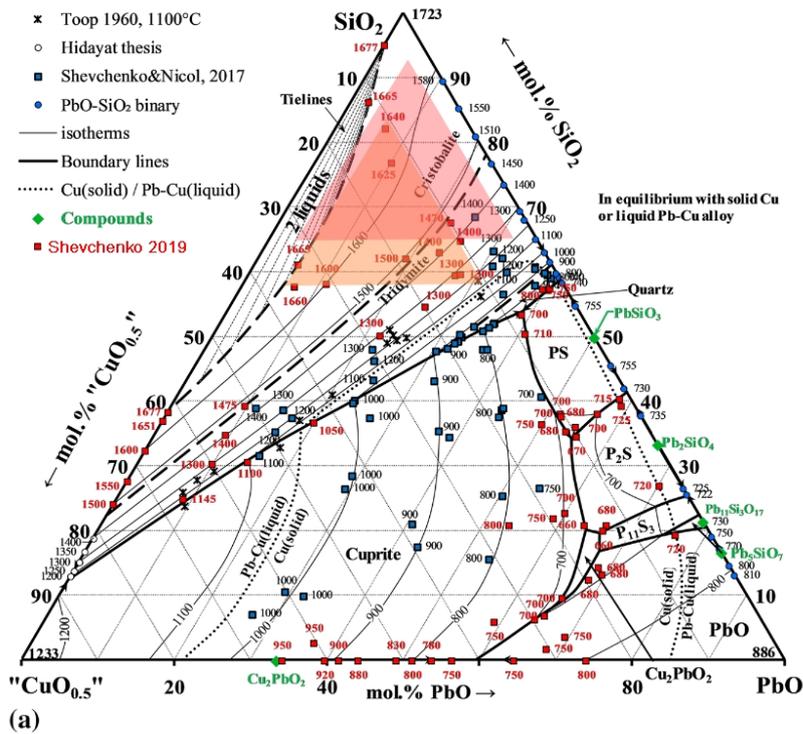


FIGURE E.5 Ternary diagram for SiO₂-Cu₂O-PbO systems in equilibrium with metallic copper, from Shevchenko et al. [Shevchenko et al., 2019]. The orange and red big triangles were added to indicate the compositional fields covered by orange and red samples.

Correlation between concentrations in the red and orange samples of Noheda

Figure E.6 shows the concentrations of element pairs plotted against each other for all the red and orange tesserae collected in Noheda, from Schibille et al. [Schibille *et al.*, 2020] Supplementary Information. The linear regressions show clear positive correlations between copper, zinc, tin and lead, suggesting that these elements may have been added to the glass as metallic alloys raw materials (bronze, pewter for example).

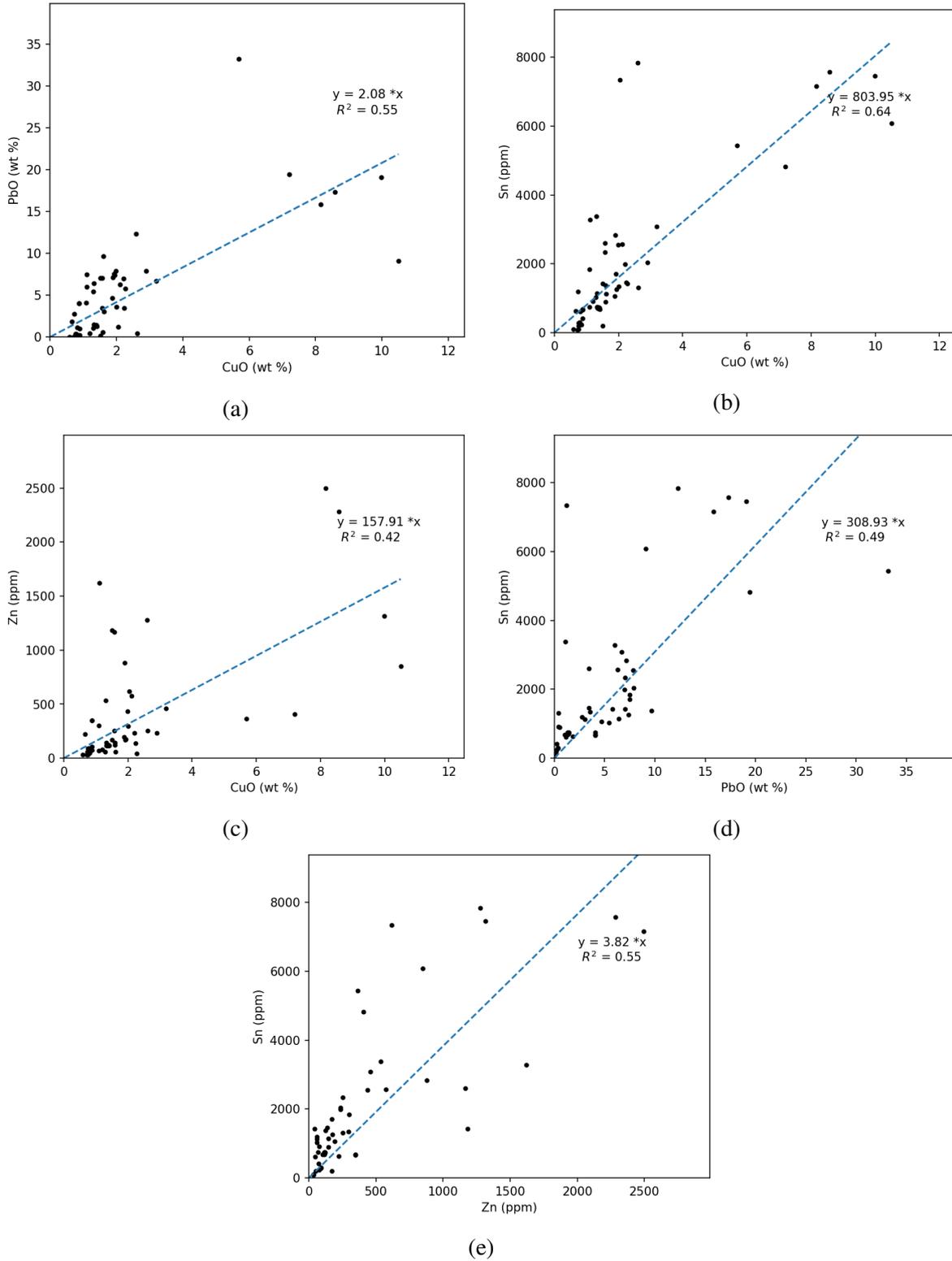


FIGURE E.6 Pairs of elements for all red and orange tesserae samples from Noheda villa, from Schibille et al. 2020 [Schibille *et al.*, 2020] Supplementary Information.

Bibliographie

- AASA, R. et VANNGARD, T. (1975). EPR Signal Intensity and Powder Shapes : A Reexamination. *Journal of Magnetic Resonance*, 19:308–315.
- ACHARYA, R. (2017). Interaction of waves with medium. In *Satellite Signal Propagation, Impairments and Mitigation*, pages 57–86. Elsevier.
- ADLINGTON, L., RITTER, M. et SCHIBILLE, N. (2020). Production and provenance of architectural glass from the Umayyad period. *PLOS ONE*, 15(9).
- AHMED, A. A. et ASHOUR, G. M. (1977). Effect of melting conditions on the crystallisation of cuprous oxide and copper in glass. In *Proceeding of the eleventh congress on glass (Prague)*, volume 2, pages 177–187.
- AHMED, A. A. et ASHOUR, G. M. (1980). Effect of heat treatment on the crystallisation of cuprous oxide in glass. *Glass Technology*, 22(1):24–32.
- ANDRONENKO, S. I., ANDRONENKO, R. R., VASIL'EV, A. V. et ZAGREBEL'NYI, O. A. (2004). Local Symmetry of Cu^{2+} Ions in Sodium Silicate Glasses from Data of EPR Spectroscopy. *Glass Physics and Chemistry*, 30(3):230–235.
- ARDELEAN, I., CORA, S. et RUSU, D. (2008). EPR and FT-IR spectroscopic studies of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ glasses. *Physica B : Condensed Matter*, 403(19-20):3682–3685.
- ARDELEAN, I. et COZAR, O. (1996). EPR and Magnetic Susceptibility Studies of Cu^{2+} ions in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ Glasses. *Solid State Communications*, 100(8):609–613.
- BABAR, S. et WEAVER, J. H. (2015). Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited. *Applied Optics*, 54(3):477.
- BAE, B.-S. et WEINBERG, M. C. (1994). Optical absorption of copper phosphate glasses in the visible spectrum. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 168(3):223–231.
- BALTA, P., CAPATINA, C. et BALTA, E. (2004). Copper Ruby - an ecological red glass. *Revue Roumaine de Chimie*, 49(8):675–679.
- BANDIERA, M., LEHUÉDÉ, P., VERITÀ, M., ALVES, L., BIRON, I. et VILARIGUES, M. (2019). Nanotechnology in Roman Opaque Red Glass from the 2nd Century AD. Archaeometric Investigation in Red Sektalia from the Decoration of the Lucius Verus Villa in Rome. *Heritage*, 2(3):2597–2611.
- BANDIERA, M., VERITÀ, M., LEHUÉDÉ, P. et VILARIGUES, M. (2020). The Technology of Copper-Based Red Glass Sektalia from the 2nd Century AD Lucius Verus Villa in Rome. *Minerals*, 10(10):875.
- BARBER, D., FREESTONE, I. et MOULDING, K. (2010). Ancient copper red glasses : investigation and analysis by microbeam techniques. *Journal of Archaeological Science*, 37(4):898–899.
- BARCA, D., BASSO, E., BERSANI, D., GALLI, G., INVERNIZZI, C., LA RUSSA, M. F., LOTTICI, P. P., MALAGODI, M. et RUFFOLO, S. A. (2016). Vitreous tesserae from the calidarium mosaics of the Villa dei Quintili, Rome. Chemical composition and production technology. *Microchemical Journal*, 124:726–735.

- BAUDELET, F., KONG, Q., NATAF, L., CAFUN, J. D., CONGEDUTI, A., MONZA, A., CHAGNOT, S. et ITIÉ, J. P. (2011). ODE : a new beam line for high-pressure XAS and XMCD studies at SOLEIL. *High Pressure Research*, 31(1):136–139.
- BEARDEN, J. A. et BURR, A. F. (1967). Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels. *Reviews of Modern Physics*, 39(1):125–142.
- BERTRAND, P. (2010). *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique*. Collection Grenoble sciences. EDP sciences, Les Ulis.
- BINGHAM, P. et JACKSON, C. (2008). Roman blue-green bottle glass : chemical–optical analysis and high temperature viscosity modelling. *Journal of Archaeological Science*, 35(2):302–309.
- BOHREN, C. F. et HUFFMAN, D. R. (1983). *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley-VCH, Weinheim.
- BOSCHETTI, C., HENDERSON, J. et EVANS, J. (2017). Mosaic tesserae from Italy and the production of Mediterranean coloured glass (4th century BCE–4th century CE). Part II : Isotopic provenance. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 11:647–657.
- BOUTSIDIS, C. et GALLOPOULOS, E. (2008). SVD based initialization : A head start for nonnegative matrix factorization. *Pattern Recognition*, 41(4):1350–1362.
- BRILL, D. R. et CAHILL, N. (1988). A Red Opaque Glass from Sardis and Some Thoughts on Red Opaques in General. *The Journal of Glass Studies*, 30:16–27.
- BRING, T., JONSON, B., KLOO, L. et ROSDAHL, J. (2007a). Colour development in copper ruby alkali silicate glasses. Part 2. The effect of tin (II) oxide and antimony (III) oxide. *Glass Technology*, 48(3):7.
- BRING, T., JONSON, B., KLOO, L., ROSDAHL, J. et WALLENBERG, R. (2007b). Colour development in copper ruby alkali silicate glasses. Part 1. The impact of tin (II) oxide, time and temperature. *Glass Technology*, 48(2):8.
- BRING, T., KUNGLIGA TEKNISKA HÖGSKOLAN et OORGANISK KEMI (2006). *Red glass coloration : a colorimetric and structural study*. Thèse de doctorat, Oorganisk kemi, KTH Kemi, Stockholm.
- BRIOIS, V., MOULIN, C. C. D. et VERDAGUER, M. (2000). Seuils d'absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination. *L'Actualité Chimique, Société Chimique de France*, pages 31–40.
- BROWN, S. F. et NORTON, F. H. (1959). Constitution of Copper-Red Glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(11):499–503.
- BRUN, N., MAZEROLLES, L. et PERNOT, M. (1991). Microstructure of opaque red glass containing copper. *Journal of Materials Science Letters*, 10(23):1418–1420.
- BURNS, R. (1993). *Mineralogical Application of Crystal Field Theory*. Cambridge university press édition.
- BÄCK, L. G., ALI, S., KARLSSON, S., WONDRACZEK, L. et JONSON, B. (2019). X-ray and UV-Vis-NIR absorption spectroscopy studies of the Cu(I) and Cu(II) coordination environments in mixed alkali-lime-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids : X*, 3:100029.
- CABLE, M. et SMEDLEY, J. W. (1987). The Replication of an Opaque Red Glass from Nimrud. *British Museum Occasional Paper*, 56:151–164.
- CALAS, G., GALOISY, L., CORMIER, L. et LEFRÈRE, Y. (2006). La couleur des verres : le rôle des éléments de transition. *verre*, 12(1).
- CALVIN, S. (2013). *XAFS for everyone*. Crc press édition.
- CAPOBIANCO, N. (2018). *La couleur des vitraux au XIIIe siècle*. Thèse de doctorat.

- CHASSÉ, M., LELONG, G., van NIJNATTEN, P., SCHOofs, I., de WOLF, J., GALOISY, L. et CALAS, G. (2015). Optical Absorption Microspectroscopy (μ -OAS) Based on Schwarzschild-Type Cassegrain Optics. *Applied Spectroscopy*, 69(4):457–463.
- CHEN, X., SCHRÖDER, J., HAUSCHILD, S., ROSENFELDT, S., DULLE, M. et FÖRSTER, S. (2015). Simultaneous SAXS/WAXS/UV–Vis Study of the Nucleation and Growth of Nanoparticles : A Test of Classical Nucleation Theory. *Langmuir*, 31(42):11678–11691.
- CIORCAS, F., MENDIRATTA, S. K., ARDELEAN, I. et VALENTE, M. A. (2001). Structural and magnetic studies of CuO-TeO₂ and CuO-TeO₂-B₂O₃ glasses. *The European Physical Journal B*, 20:235–240.
- COLOMBAN, P. et SCHREIBER, H. D. (2005). Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(9):884–890.
- COMMISSION EUROPEENNE (2015). Communication de la Commission relative à la clôture de la procédure de restriction concernant le cadmium présent dans des couleurs pour peinture artistique.
- COOPER, R. F., FANSELOW, J. B., WEBER, J. K. R., MERKLEY, D. R. et POKER, D. B. (1996). Dynamics of Oxidation of a Fe²⁺-Bearing Aluminosilicate (Basaltic) Melt. *Science*, 274(5290):1173–1176.
- CUVELIER, P. A., ANDRAUD, C., CHAUDANSON, D., LAFAIT, J. et NITSCHKE, S. (2012). Copper red glazes : a coating with two families of particles. *Applied Physics A*, 106(4): 915–929.
- CĂPĂȚÎNĂ, C. (2005). The Study of Copper Ruby Glass. *Ceramics- Silikàty*, 49(4):283–286.
- DASILVA, L. A., ANDRADE, J. B. d. et TOMA, H. E. (2002). Electronic Spectra of Chevreul's Salts. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13(5):624–628.
- DE, S., CHOWDHURY, S., NASKAR, J. P., DREW, M. G. B., CLÉRAC, R. et DATTA, D. (2007). A Hexadecanuclear Copper(I)–Copper(II) Mixed-Valence Compound : Structure, Magnetic Properties, Intervalence Charge Transfer, EPR, and NMR. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007(23):3695–3700.
- DEBNATH, R. et DAS, S. (1989). Site-dependent luminescence of Cu⁺ ions in silica glass. *Chemical Physics Letters*, 155(1):52–58.
- DEHELEAN, A. (2015). EPR and magnetic characterization of Fe₂O₃–TeO₂ and CuO–TeO₂ glasses obtained by melt quenching and sol–gel processes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381:131–137.
- DEMICHEV, I., NIKONOROV, N. et SIDOROV, A. (2017). Copper ion exchange in silicate glasses : a review. In *Ion Exchange : Theory and Applications*, pages 251–312. Nova science publishers, inc. édition.
- DIETZEL, A. (1945). *Zeitschr. Electrochem*, 51:92.
- DRÜNERT, F., BLANZ, M., POLLOK, K., PAN, Z., WONDRACZEK, L. et MÖNCKE, D. (2018). Copper-based opaque red glasses – Understanding the colouring mechanism of copper nanoparticles in archaeological glass samples. *Optical Materials*, 76:375–381.
- DURAN, A., FERNANDEZ NAVARRO, J., GARCIA SOLÉ, J. et AGULLO-LOPEZ, F. (1984). Study of the colouring process in copper ruby glasses by optical and EPR spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 19(5):1468–1475.
- DURAN, A. et NAVARRO, M. F. (1984). The colouring of glass by Cu²⁺ ions. *Physics and Chemistry of Glasses*, 26(4):126–131.
- DUSSUBIEUX, L., BLET-LEMARQUAND, M. et GRATUZE, B. (2013). Innovation dans les techniques de coloration : les verres rouges et orange en Asie du Sud. *Les Cahiers de l'Institut d'histoire sociale du verre et de la céramique ; IHS Verre et céramique*, pages 11–20.

- DWIVEDI, R. N. et NATH, P. (1980). Mechanism of Red Colour Formation in Photosensitive and Normal Copper-Ruby Glasses. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 39(1):23–28.
- EATON, G. R., EATON, S. S., BARR, D. P. et WEBER, R. T. (2010). *Quantitative EPR*. Springer Vienna, Vienna.
- EDWARD, R., PAUL, A. et DOUGLAS, R. (1972). Spectroscopy and oxidation-reduction of iron and copper in Na₂O-PbO-SiO₂ glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 13:131.
- EPPLER, R. A. (1987). Selecting Ceramic Pigments. In *Materials & Equipment/Whitewares : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, pages 1139–1149. John Wiley & Sons, Ltd. Section : 1 _eprint : <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470310458.ch1>.
- EPPLER, R. A. (2003). Putting Colour into Glazes and Enamels. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 62(4):181–191.
- EPPLER, R. A. et EPPLER, D. R. (1994). Which Colors Can and Cannot Be Produced in Ceramic Glazes. *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, 15(1):281–288.
- FARGES, F., ETCHEVERRY, M.-P., SCHEIDEGGER, A. et GROLIMUND, D. (2006). Speciation and weathering of copper in “copper red ruby” medieval flashed glasses from the Tours cathedral (XIII century). *Applied Geochemistry*, 21(10):1715–1731.
- FEHSE, M., IADECOLA, A., SOUGRATI, M. T., CONTI, P., GIORGETTI, M. et STIEVANO, L. (2019). Applying chemometrics to study battery materials : Towards the comprehensive analysis of complex operando datasets. *Energy Storage Materials*, 18:328–337.
- FINKELNBURG, D. (2020). Techno File : Four Ways to Reliable Red Ceramic Glazes. <https://ceramicartsnetwork.org/daily/article/Techno-File-Four-Ways-to-Reliable-Red-Ceramic-Glazes>.
- FIORI, C. (2015). Production technology of Byzantine red mosaic glasses. *Ceramics International*, 41(2):3152–3157.
- FONDA, E., ROCHET, A., RIBBENS, M., BARTHE, L., BELIN, S. et BRIOIS, V. (2012). The SAMBA quick-EXAFS monochromator : XAS with edge jumping. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19(3):417–424.
- FRANCO, D. F., SANT’ANA, A. C., DE OLIVEIRA, L. F. C. et SILVA, M. A. P. (2015). The Sb₂O₃ redox route to obtain copper nanoparticles in glasses with plasmonic properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(15):3803–3808.
- FREESTONE, I., MEEKS, N., SAX, M. et HIGGITT, C. (2007). The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4):270–277.
- FREESTONE, I. C. (1987). Composition and Microstructure of Early Opaque Red Glass. *British Museum Occasional Paper*, 56:173–191.
- FREESTONE, I. C., STAPLETON, C. P. et RIGBY, V. (2003). The production of red glass and enamel in the Late Iron Age, Roman and Byzantine periods. In *Through a Glass Brightly*. Oxbow édition.
- FUJIMOTO, Y. et NAKATSUKA, M. (1997). Spectroscopic properties and quantum yield of Cu-doped SiO₂ glass. *Journal of Luminescence*, 75:213–219.
- GALOISY, L. et CALAS, G. (2021). The unique speciation of iron in calc-alkaline obsidians. *Chemical Geology*, 559:119925.
- GILLES-GUERY, L. (2020). *Étude spectroscopique de la couleur des minéraux-gemmes : euclase et béryl*. Thèse de doctorat, Sorbonne Université, Paris.
- GOMEZ, S., URRAS, I., VALIENTE, R. et RODRIGUEZ, F. (2010). Spectroscopic study of Cu²⁺ and Cu⁺ ions in high-transmission glass. Electronic structure and Cu²⁺/Cu⁺ concentrations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(29):295505.

- GOMEZ, S., URRA, I., VALIENTE, R. et RODRÍGUEZ, F. (2011). Spectroscopic study of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ doubly doped and highly transmitting glasses for solar spectral transformation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8):2018–2022.
- GREGO, P. et HOWELL, R. G. (1969). Red Stained Soda Lime Glass, USA patent n. 3.429.742.
- GRIONI, M., GOEDKOOP, J. B., SCHOORL, R., de GROOT, F. M. F., FUGGLE, J. C., SCHÄFFERS, F., KOCH, E. E., ROSSI, G., ESTEVA, J.-M. et KARNATAK, R. C. (1989). Studies of copper valence states with Cu L 3 x-ray-absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 39(3):1541–1545.
- GROSS, T. M., LAHIRI, J., GOLAS, A., LUO, J., VERRIER, F., KURZEJEWSKI, J. L., BAKER, D. E., WANG, J., NOVAK, P. F. et SNYDER, M. J. (2019). Copper-containing glass ceramic with high antimicrobial efficacy. *Nature Communications*, 10(1):1979.
- GUIDEZ, E. B. et AIKENS, C. M. (2014). Quantum mechanical origin of the plasmon : from molecular systems to nanoparticles. *Nanoscale*, 6(20):11512–11527.
- GUPTA, D., MEHER, S., ILLYASKUTTY, N. et ALEX, Z. C. (2018). Facile synthesis of Cu_2O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 743:737–745.
- HARDER, B. C. M. (1936). Red glazes and underglaze red by reduction. *Journal of the American Ceramic Society*, 19(1-12):26–28.
- HASLBECK, S., MARTINEK, K.-P., STIEVANO, L. et WAGNER, F. E. (2005). Formation of gold nanoparticles in gold ruby glass : The influence of tin. *Hyperfine Interactions*, 165(1-4):89–94.
- HOLZHEID, A. et LODDERS, K. (2001). Solubility of copper in silicate melts as function of oxygen and sulfur fugacities, temperature, and silicate composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(12):1933–1951.
- HUANG, J.-Y., MADASU, M. et HUANG, M. H. (2018). Modified Semiconductor Band Diagrams Constructed from Optical Characterization of Size-Tunable Cu_2O Cubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(24):13027–13033.
- HUNAULT, M. (2015). *Rôle des éléments de transition (Co, Cu) dans la coloration des verres : application aux vitraux du moyen âge*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- HUNAULT, M. O. J. Y. et LOISEL, C. (2020). Looking through model medieval green glasses : From color to recipe. *International Journal of Applied Glass Science*, 11(3):463–470.
- INOUE, M., GRIJALVA, H., INOUE, M. B. et FERNANDO, Q. (1999). Spectroscopic and magnetic properties of Chevrel's salt, a mixed valence copper sulfite $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Inorganica Chimica Acta*, 295(1):125–127.
- ISHIDA, S., HAYASHI, M., TAKEUCHI, N. et WAKAMATSU, M. (1987). Role of Sn^{2+} in development of red color during reheating of copper glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 95-96:793–800.
- JAIN, S. C. et HUGHES, A. E. (1978). Ostwald ripening and its application to precipitates and colloids in ionic crystals and glasses. *Journal of Materials Science*, 13(8):1611–1631.
- JIA, C., LI, G., GUAN, M., ZHAO, J., ZHENG, Y., WANG, G., WEI, X. et LEI, Y. (2021). A short but glorious porcelain glaze of Early Ming Dynasty : New finding of raw material and colorants in the copper red glaze. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(6):3809–3815.
- JIMÉNEZ, J. A. (2016). Absorption Spectroscopy Analysis of Calcium-Phosphate Glasses Highly Doped with Monovalent Copper. *ChemPhysChem*, 17(11):1642–1646.

- KARLSSON, S., JONSON, B., REIBSTEIN, S. et WONDRACZEK, L. (2013). Surface ruby colouring of float glass by sodium–copper ion exchange. *Glass Technology*, 54(3):8.
- KHAWAJA, E. E., KHAN, M. N., KUTUB, A. A. et HOGARTH, C. A. (1985). Some electrical and optical properties of copper-sodium-phosphate glasses. *International Journal of Electronics*, 58(3):471–475.
- KIERKEGAARD, P. et NYBERG, B. (1965). The Crystal Structure of $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Chemica Scandinavica*, 19:2189–2199.
- KLYSUBUN, W., THONGKAM, Y., PONGKRAPAN, S., WON-IN, K., T-THIENPRASERT, J. et DARARUTANA, P. (2011). XAS study on copper red in ancient glass beads from Thailand. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(9):3033–3040.
- KUNICKI-GOLDFINGER, J. J., FREESTONE, I. C., MCDONALD, I., HOBOT, J. A., GILDERDALE-SCOTT, H. et AYERS, T. (2014). Technology, production and chronology of red window glass in the medieval period – rediscovery of a lost technology. *Journal of Archaeological Science*, 41:89–105.
- LAFAIT, J., BERTHIER, S., ANDRAUD, C., REILLON, V. et BOULENGUEZ, J. (2009). Physical colors in cultural heritage : Surface plasmons in glass. *Comptes Rendus Physique*, 10(7):649–659.
- LAKSHMI, S., ENDO, T. et SIVA, G. (2012). Electronic (Absorption) Spectra of 3d Transition Metal Complexes. In AKHYAR FARRUKH, M., éditeur : *Advanced Aspects of Spectroscopy*. InTech.
- LARSSON, S. C. et WOLK, A. (2015). Urinary cadmium and mortality from all causes, cancer and cardiovascular disease in the general population : systematic review and meta-analysis of cohort studies. *International Journal of Epidemiology*, 45(3):782–791.
- LE LOSQ, C., VALENTINE, A. P., MYSEN, B. O. et NEUVILLE, D. R. (2021). Structure and properties of alkali aluminosilicate glasses and melts : Insights from deep learning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 314:27–54.
- LE NESTOUR, A., GAUDON, M., VILLENEUVE, G., ANDRIESSEN, R. et DEMOURGUES, A. (2007). Steric and Electronic Effects Relating to the Cu^{2+} Jahn Teller Distortion in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ Spinel^s. *Inorganic Chemistry*, 46(7):2645–2658.
- LEE, J., YANO, T., SHIBATA, S., NUKUI, A. et YAMANE, M. (2000). EXAFS study on the local environment of Cu^+ ions in glasses of the $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system prepared by Cu^+-Na^+ ion exchange. page 7.
- LI, G., HUANG, Y., FAN, Q., ZHANG, M., LAN, Q., FAN, X., ZHOU, Z. et ZHANG, C. (2016a). Effects of bath pH on structural and electrochemical performance of Cu_2O . *Ionics*, 22(11):2213–2223.
- LI, Y., YANG, Y., ZHU, J., ZHANG, X., JIANG, S., ZHANG, Z., YAO, Z. et SOLBREKKEN, G. (2016b). Colour-generating mechanism of copper-red porcelain from Changsha Kiln (A.D. 7th–10th century), China. *Ceramics International*, 42(7):8495–8500.
- LIGERO, R. A., VÁZQUEZ, J., VILLARES, P. et JIMÉNEZ-GARAY, R. (1991). A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses. *Journal of Materials Science*, 26(1):211–215.
- LILYQUIST, C. et BRILL, R. (1993). *Studies in Early Egyptian Glass*. New York, the metropolitan museum of arts édition.
- LOUIS, C. (2017). Gold Nanoparticles in the Past : Before the Nanotechnology Era. *Chemistry and Biology*, page 28.
- MAJÉRUS, O., MUNOZ-BONGRAND, A. et CAURANT, D. (2022). Propriétés optiques et coloration des verres de silicates de plomb. In *Le plomb dans les matériaux vitreux du patrimoine*, pages 101–119. Iste édition.

- MALERBA, C., BICCARI, F., LEONOR AZANZA RICARDO, C., D'INCAU, M., SCARDI, P. et MITTIGA, A. (2011). Absorption coefficient of bulk and thin film Cu_2O . *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(10):2848–2854.
- MALTONI, S. et SILVESTRI, A. (2018). A Mosaic of Colors : Investigating Production Technologies of Roman Glass Tesserae from Northeastern Italy. *Minerals*, 8(6):255.
- MASAI, H., INA, T., OKUMURA, S. et MIBU, K. (2018). Validity of Valence Estimation of Dopants in Glasses using XANES Analysis. *Scientific Reports*, 8(1):415.
- MATTSON, S. M. et ROSSMAN, G. R. (1987). Identifying characteristics of charge transfer transitions in minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14(1):94–99.
- MAURIZIO, C., D'ACAPITO, F., BENFATTO, M., MOBILIO, S., CATTARUZZA, E. et GONELLA, F. (2000). Local coordination geometry around Cu and Cu ions in silicate glasses : an X-ray absorption near edge structure investigation. *The European Physical Journal B*, 14(2):211–216.
- MAXWELL, M. J. (2017). *The Reception and Adaptation of Oriental Ceramics in Britain, with particular reference to Imperial Chinese Copper-Red Wares*. Thèse de doctorat, University of Glasgow, Glasgow.
- MCSHANE, C. M. et CHOI, K.-S. (2009). Photocurrent Enhancement of n-Type Cu_2O Electrodes Achieved by Controlling Dendritic Branching Growth. *Journal of the American Chemical Society*, 131(7):2561–2569.
- MEULENBERG, R. W., van BUUREN, T., HANIF, K. M., WILLEY, T. M., STROUSE, G. F. et TERMINELLO, L. J. (2004). Structure and Composition of Cu-Doped CdSe Nanocrystals Using Soft X-ray Absorption Spectroscopy. *Nano Letters*, 4(11):2277–2285.
- MICHALOWICZ, A., MOSCOVICI, J., MULLER-BOUVET, D. et PROVOST, K. (2009). MAX : Multiplatform Applications for XAFS. *Journal of Physics : Conference Series*, 190: 012034.
- MORETTI, C., GRATUZE, B. et HREGlich, S. (2013). Le verre aventurine (« aventurina ») : son histoire, les recettes, les analyses, sa fabrication. *ArchéoSciences*, (37):135–154.
- MUNISHWAR, S., PAWAR, P., JANBANDHU, S. et GEDAM, R. (2018). Growth of CdSSe quantum dots in borosilicate glass by controlled heat treatment for band gap engineering. *Optical Materials*, 86:424–432.
- MÖNCKE, D. et EHRT, D. (2021). Charge transfer transitions in glasses - Attempt of a systematic review. *Optical Materials : X*, 12:100092.
- NAKAI, I., NUMAKO, C., HOSONO, H. et YAMASAKI, K. (1999). Origin of the Red Color of Satsuma Copper-Ruby Glass as Determined by EXAFS and Optical Absorption Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3):689–695.
- NEUVILLE, D. R., HENNET, L., FLORIAN, P. et de LIGNY, D. (2014). In situ High-Temperature Experiments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1):779–800.
- NOH, T. H. et LE SHIM, E. (2017). Study of CuO content on physical and structural properties of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ glasses using electron paramagnetic resonance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 474:37–42.
- PALIK, E. D. (1998). *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic press édition.
- PARK, K., BISWAS, S., KANEL, S., NEPAL, D. et VAIA, R. A. (2014). Engineering the Optical Properties of Gold Nanorods : Independent Tuning of Surface Plasmon Energy, Extinction Coefficient, and Scattering Cross Section. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(11):5918–5926.
- PASTOUREAU, M. (2016). *Rouge, Histoire d'une couleur*. Beaux Livres Relies. Seuil édition.

- PAUL, A. et BANERJEE, S. (1979). Thermodynamics of Copper-Oxygen System Dissolved in a Glass—Relation to Copper Ruby Formation. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 38(4):138–143.
- PEAK, J. R. N. (2013). *Early Anglo-Saxon glass beads : composition and origins based on the finds from RAF Lakenheat, Suffolk*. Thèse de doctorat, Cardiff University.
- PETERSON, M. M. et CORNING, N. Y. (1950). Methods of coloring glass, USA patent n.2.498.003.
- POLTE, J. (2015). Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm*, 17(36):6809–6830.
- POST, J. (2015). John Post's Tomato Red, <https://glazy.org/recipes/3488>.
- PÉREZ-ROBLES, J., GARCIA-RODRIGUEZ, F., YÁNEZ-LIMÓN, J., ESPINOZA-BELTRÁN, F., VOROBIEV, Y. et GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J. (1999). Characterization of sol-gel glasses with different copper concentrations treated under oxidizing and reducing conditions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(10):1729–1736.
- QUARANTA, A., CECCATO, R., PEDERIVA, L., CAPRA, N. et DAL MASCHIO, R. (2004). Formation of copper nanocrystals in alkali-lime silica glass by means of different reducing agents. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345&346:671–675.
- RAM, A., PRASAD, S. N., SRIVASTAVA, K. P. et GHOSH, B. N. (1973). The Role of Tin in Copper Ruby Glass—Viscosity Measurements. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 32(4):79–85.
- RAM, A., PRASAD, S. N., SRIVASTAVA, K. P. et PRASAD, S. S. (1970). On the Role of Tin in Copper Ruby Glass. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 29(2):35–40.
- RAVEL, B. et NEWVILLE, M. (2005). ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4):537–541.
- ROTHER, J., HORMES, J., BÖNNEMANN, H., BRIJOUX, W. et SIEPEN, K. (1998). In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation during the Formation of Colloidal Copper. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24):6019–6023.
- RUIVO, A., GOMES, C., LIMA, A., BOTELHO, M. L., MELO, R., BELCHIOR, A. et Pires de MATOS, A. (2008). Gold nanoparticles in ancient and contemporary ruby glass. *Journal of Cultural Heritage*, 9:e134–e137.
- SANTAGOSTINO BARBONE, A., GLIOZZO, E., D'ACAPITO, F., MEMMI TURBANTI, I., TURCHIANO, M. et VOLPE, G. (2008). The Sectilia Panels of Faragola (Ascoli Satriano, Southern Italy) : a Multi-Analytical Study of the Red, Orange and Yellow Glass Slabs. *Archaeometry*, 50(3):451–473.
- SCHIBILLE, N., BOSCHETTI, C., VALERO TÉVAR, M. A., VERON, E. et de JUAN ARES, J. (2020). The Color Palette of the Mosaics in the Roman Villa of Noheda (Spain). *Minerals*, 10(3):272.
- SCIAU, P. et GOUDEAU, P. (2015). Ceramics in art and archaeology : a review of the materials science aspects. *The European Physical Journal B*, 88(5):132.
- SCIAU, P., NOÉ, L. et COLOMBAN, P. (2016). Metal nanoparticles in contemporary potters' master pieces : Lustre and red “pigeon blood” potteries as models to understand the ancient pottery. *Ceramics International*, 42(14):15349–15357.
- SCOTT, B. et WILLETT, R. (1991). Crystal structure and electronic spectroscopy of bis(hydrazinium) hexachlorotricuprate(2I,II) : a copper(I)-copper(II) mixed-valence system exhibiting intervalence charge transfer. *Inorganic Chemistry*, 30(1):110–113.
- SCOTT, R., BARBER, D. et ART, P. D. F. o. C. (1992). *Chinese Copper Red Wares*. Monograph series. Percival David Foundation of Chinese Art.

- SENDOVA, M., JIMÉNEZ, J. A., SMITH, R. et RUDAWSKI, N. (2015). Kinetics of copper nanoparticle precipitation in phosphate glass : an isothermal plasmonic approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(2):1241–1246.
- SHEVCHENKO, M. et JAK, E. (2019). Experimental Liquidus Studies of the Binary Pb-Cu-O and Ternary Pb-Cu-Si-O Systems in Equilibrium with Metallic Pb-Cu Alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 40(5):671–685.
- SHORTLAND, A. J. et EREMIN, K. (2006). The Analysis of Second Millenium Glass from Egypt and Mesopotamia, Part 1 : New WDS Analyses. *Archaeometry*, 48(4):581–603.
- SHUGAR, A. N. (2000). Byzantine Opaque Red Glass Tesserae from Beit Shean, Israel. *Archaeometry*, 42(2):375–384.
- SILVESTRI, A., TONIETTO, S., D'ACAPITO, F. et MOLIN, G. (2012). The role of copper on colour of palaeo-Christian glass mosaic tesserae : An XAS study. *Journal of Cultural Heritage*, 13(2):137–144.
- SILVESTRI, A., TONIETTO, S., MOLIN, G. et GUERRIERO, P. (2014). The palaeo-Christian glass mosaic of St. Prosdocimus (Padova, Italy) : archaeometric characterisation of tesserae with copper- or tin-based opacifiers. *Journal of Archaeological Science*, 42:51–67.
- SIMONETTI, J. et MCCLURE, D. S. (1977). The $3d \rightarrow 4p$ transitions of Cu^+ in LiCl and of transition-metal ions in crystals. *Physical Review B*, 16(9):3887–3892.
- SINGH, S. P. et KUMAR, A. (1995). Molar extinction coefficients of the cupric ion in silicate glasses. *Journal of Materials Science*, 30(11):2999–3004.
- SMEDSKJAER, M. M. et YUE, Y. (2011). Inward and Outward Diffusion of Modifying Ions and its Impact on the Properties of Glasses and Glass-Ceramics. *International Journal of Applied Glass Science*, 2(2):117–128.
- SREEKANTH CHAKRADHAR, R., MURALI, A. et RAO, J. (1998). Electron paramagnetic resonance and optical absorption studies of Cu^{2+} ions in alkali barium borate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 265(1-2):29–37.
- TANAKA, Y., KARPPINEN, M., LEE, J. M., LIU, R. S., CHEN, J. M. et YAMAUCHI, H. (2008). Systematic Cu L_{3,2}-edge and O K-edge XANES spectroscopy study on the infinite-layer superconductor system, (Sr,La)CuO₂. *Solid State Communications*, page 4.
- TEIXEIRA, S. R., ROMERO, M. et RINCÓN, J. M. (2010). Crystallization of SiO₂-CaO-Na₂O Glass Using Sugarcane Bagasse Ash as Silica Source. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(2):450–455.
- TESSER, E., VERITÀ, M., LAZZARINI, L., FALCONE, R., SAGUÌ, L. et ANTONELLI, F. (2020). Glass in imitation of exotic marbles : An analytical investigation of 2nd century AD Roman sectilia from the Gorga collection. *Journal of Cultural Heritage*, 42:202–212.
- THAKUR, P., BISOGNI, V. et CEZAR, J. C. (2010). Electronic structure of Cu-doped ZnO thin films by x-ray absorption, magnetic circular dichroism, and resonant inelastic x-ray scattering. *J. Appl. Phys.*, page 8.
- THOKA, S., LEE, A.-T. et HUANG, M. H. (2019). Scalable Synthesis of Size-Tunable Small Cu₂O Nanocubes and Octahedra for Facet-Dependent Optical Characterization and Pseudomorphic Conversion to Cu Nanocrystals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(12):10467–10476.
- TICHANE, R. (1998). *Copper Red Glazes*. Krause Publications.
- TOTH, M. K. (2013). *Magnetic properties of Sr₂YRu_{1-x}Ir_xO₆ compounds*. PhD Thesis, San Diego State University, California.
- TURNER, A. (2019). Cadmium pigments in consumer products and their health risks. *Science of The Total Environment*, 657:1409–1418.

- TURNER, T. (2012). Chemically reduced copper reds in oxidation. *Ceramics Technical*, 35:94–101.
- van der LAAN, G., PATTRICK, R., HENDERSON, C. et VAUGHAN, D. (1992). Oxidation state variations in copper minerals studied with Cu 2p X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53(9):1185–1190.
- VANDIVER, P. (1982). Glass technology at the mid-second-millennium B.C. Hurrian site of Nuzi. *Journal of Glass Studies*, 25:239–247.
- VANTELON, D., TRCERA, N., ROY, D., MORENO, T., MAILLY, D., GUILLET, S., METCHAL-KOV, E., DELMOTTE, F., LASSALLE, B., LAGARDE, P. et FLANK, A.-M. (2016). The LUCIA beamline at SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 23(2):635–640.
- VERCAMER, V., LELONG, G., HIJIYA, H., KONDO, Y., GALOISY, L. et CALAS, G. (2015). Diluted Fe³⁺ in silicate glasses : Structural effects of Fe-redox state and matrix composition. An optical absorption and X-band/Q-band EPR study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428:138–145.
- VERGER, L. (2016). *Les oxydes de chrome dans les pigments et les décors de porcelaine*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- VERITÀ, M. et SANTOPADRE, P. (2010). Analysis of Gold-Colored Ruby Glass Tesserae in Roman Church Mosaics of the Fourth to 12th Centuries. *Journal of Glass Studies*, 52:11–24. Publisher : Corning Museum of Glass.
- VOLOTINEN, T. (2007). *Mathematical description of absorbance spectra for Fe and Cu doped soda-lime-silica glasses*. Thèse de doctorat, University of Sheffield.
- WAKAMATSU, M., TAKEUCHI, N., NAGAI, H. et ISHIDA, S. (1989). Chemical States of Copper and Tin in Copper Glazes Fired under Various Atmospheres. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(1):16–19.
- WASSERMAN, S. R. (1997). The Analysis of Mixtures : Application of Principal Component Analysis to XAS Spectra. *Le Journal de Physique IV*, 7(C2):C2–203–C2–205.
- WELTER, N., SCHÜSSLER, U. et KIEFER, W. (2007). Characterisation of inorganic pigments in ancient glass beads by means of Raman microspectroscopy, microprobe analysis and X-ray diffractometry. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38(1):113–121.
- WOELFFEL, W., CLAIREAUX, C., TOPLIS, M. J., BUROV, E., BARTHEL, E., SHUKLA, A., BISCARAS, J., CHOPINET, M.-H. et GOUILLART, E. (2015). Analysis of soda-lime glasses using non-negative matrix factor deconvolution of Raman spectra. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428:121–131.
- ZHANG, R. et MCEWEN, J.-S. (2018). Local Environment Sensitivity of the Cu K-Edge XANES Features in Cu-SSZ-13 : Analysis from First-Principles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(11):3035–3042.
- ZHENG, P., TANG, H., LIU, B., KASANI, S., HUANG, L. et WU, N. (2019). Origin of strong and narrow localized surface plasmon resonance of copper nanocubes. *Nano Research*, 12(1):63–68.
- ZHOU, Z., NAVROTSKY, A. et MCLURE, D. (1993). Oxidation states of copper in lead borate glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 34(6):251–254.

RÉSUMÉ

Le cuivre est un élément multivalent qui donne aux verres ou aux glaçures une coloration bleue (ions Cu^{2+}), rouge, ou orange (nano ou micro-cristaux de cuivre métallique Cu^0 ou de cuprite Cu_2O). Ces colorations sont utilisées depuis le début de la manufacture verrière, et se retrouvent dans de nombreux verres archéologiques et historiques, ainsi que dans les glaçures sur céramique. Le contrôle du redox et de la cristallisation lors de l'élaboration des verres rouges ou orange repose cependant sur des recettes en grande partie empiriques. Elles nécessitent la réduction du cuivre à l'aide d'agents réducteurs et/ou d'une atmosphère de fusion réductrice. D'autre part, les procédés de fabrications anciens sont mal connus.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'état redox et la cristallisation du cuivre dans les verres silicatés à différentes étapes de l'élaboration de verres rouges et orange. Ainsi, on vérifie que lors de fusions sous air, l'étain permet la réduction du cuivre. On montre que cette réduction continue en même temps que la cristallisation de Cu^0 pendant une deuxième étape de recuit. En atmosphère réductrice, on constate que la réduction et la cristallisation peuvent avoir lieu conjointement dans un verre à l'état liquide, mais aussi lors d'un recuit sans fusion réductrice préalable. L'étude est élargie à l'analyse de six tesselles de mosaïque romaines (4^{ème} siècle) rouges et orange. Les parties rouges, colorées par Cu^0 , et orange, colorées par Cu_2O mélangé avec Cu^+ , coexistent sous forme de rayures dans deux tesselles. L'analyse des compositions établit que les rayures correspondent au même verre de base auquel Cu, Sn et Pb ont été ajoutés, à de plus fortes concentrations pour les parties oranges. Les colorations par Cu_2O ne sont pas utilisées en production modernes mais courantes dans les verres archéologiques, et corrélées avec de fortes proportions en cuivre, et souvent en plomb. A partir de nos résultats et d'un bilan de la littérature, un groupe de compositions [haut Cu/ bas Pb] est proposé, et le rôle du plomb dans la formation de Cu_2O et la forme de cristaux est discuté. On montre que de fortes concentrations en cuivre et en plomb modifient peu le redox du cuivre. Nos résultats attestent que le choix de la durée et de la température de fusion de verres riches en cuivre et en plomb sont des leviers de contrôle du redox pour obtenir la cristallisation de Cu_2O .

Mots-clefs : verre; couleur; rouge au cuivre; glaçure; oxydo-réduction; nano-cristaux.

ABSTRACT

Copper is a multivalent element that colours glasses in blue (Cu^{2+}), red or orange (nano or micro-crystals of metallic copper Cu^0 or cuprite Cu_2O). These colourations have been used since the dawn of human glass-making and are thus found in numerous archaeological and historical glasses as well as in ceramic glazes. The control of redox and crystallization in the making of these red and orange glasses however rely on somewhat empirical recipes. They require the reduction of copper from added agents or the heating treatment atmosphere. Besides, there are still many unknowns about ancient processes for the production of red and oranges.

The purpose of this thesis is to study redox and crystallization of copper in silicate glasses in different steps of the red and orange glasses elaboration. It is thus verified that tin reduces copper when melting in air. We show that this reduction also happen along with crystallization of Cu^0 during a second annealing step. In a reducing atmosphere, we observed that reduction and crystallization can happen concurrently in a liquid glass but also during an annealing without previously melting the glass in a reducing atmosphere. The study was broadened to the analysis of six red and orange Roman mosaic tesserae (4th century). The red parts, coloured by Cu^0 , and the orange one, coloured by Cu_2O mixed with Cu^+ , coexist as stripes in two tesserae. Compositional analyses establish that the stripes correspond to the same base glass to which Cu, Sn and Pb were added, in higher proportions for the orange parts. Colourations by Cu_2O are not used in modern production but common in archaeological glasses, and correlated to high copper and often high lead contents. From our results and a literature review, a [high Cu/low Pb] compositional group is put forward, and the role of lead in Cu_2O crystallisation is discussed. We show that high copper and lead contents have little impact on copper redox. Our results indicate that the tuning of melting time and temperature of copper and lead-rich glasses is a way to control redox to attain the crystallization of Cu_2O .

Keywords : glass; colour; copper red; glaze; oxido-reduction; nano-crystals.