Nano-optique, céramiques et verres nano-structurés, des pratiques millénaires

Philippe Colomban
Sorbonne Universités, UPMC, MONARIS UMR 8233 CNRS

Abstract : *The optimization of physical (color, mechanics) and chemical (reactivity, densification, homogeneity / heterogeneity) processes implemented in the Arts of Fire (glass, ceramics, enamels) has led the early potters, glassmakers and enamelmakers to search in nature or manufacture, but empirically effective, ultra fine raw materials, nanometric and even to produce nanostructured materials. After explaining the benefits of submicron particles and gave a brief overview of the history of the use of the main natural products (clay, asbestos, pozzolanes, lime, bone, shells...) and synthetic nanoscale (copper particles of silver, gold, semi-conductors, graphites and carbons...) ceramic technologies, glass and glazing, the nanostructure and optical properties of the first nano-optical devices – lustre pottery, 9th century – is explained. As a conclusion new uses of nanoparticles in optics, health or building materials are addressed.*

Résumé : L'optimisation des processus physiques (couleur, mécanique) et chimiques (réactivité, densification, homogénéité / hétérogénéité) mis en œuvre dans les Arts du Feu (verres, céramiques, émaux) a conduit très tôt les potiers, verriers et émailleurs à rechercher dans la nature ou à fabriquer, de façon empirique mais efficace, des matières premières ultrafines, nanométriques et même à produire des matériaux nanostructurés. Après avoir expliqué les avantages des particules submicroniques et dressé un bref survol de l'histoire de l'usage des principaux produits nanométriques naturels (argile, amiante, pozzolanes, chaux, os, coquilles...) et synthétiques (particules de cuivre, d'argent, d'or, de semi-conducteurs, de graphites et carbones...) en technologies céramique, verrière et d'émaillage, la nanostructure et les propriétés optiques des premiers dispositifs nano-optiques – les lustres céramiques, IX^{e} siècle – sont explicitées. En conclusion les nouveaux usages des nanoparticules en optique, santé ou matériaux de construction sont abordés.

1 Pourquoi l'échelle nanométrique intéressa les anciens maçons, potiers et verriers ?

Un objet est qualifié de nanométrique si une de ses dimensions est inférieure à 0.1 µm. L'intérêt pour cette classe de matériaux vient du fait que cette taille confère des propriétés très spécifiques. En effet en dessous de 100 nm, le nombre d'atomes en surface ou sous-jacents à la surface d'un objet n'est plus négligeable par rapport au nombre d'atomes de volume : en dessous de ∼50 nm de diamètre, le nombre des atomes de « surface » dépasse 10 % et devient même majoritaire en dessous de 10 nm, ces

valeurs variant légèrement selon la nature de la liaison chimique, le nombre de couches d'atomes perturbés par la surface dépendant du type de liaison [1]. En effet la surface d'un oxyde s'hydroxyle (et vice versa l'hydroxylation courbe un plan silicaté par exemple dans l'amiante), et la courbure de la surface détermine le gradient de lacunes et de défauts près de la surface et ainsi les coefficients de diffusion surfacique. Il s'en suit que la physique et la chimie changent fortement en dessous de ∼20-40 nm.

La réactivité d'une poudre étant directement fonction de sa surface 'active', c'est-à-dire du nombre de ses atomes pouvant réagir avec la matière voisine, gazeuse, liquide ou solide, on comprend pourquoi les Arts du Feu, techniques mettant en œuvre les réactions entre grains de matière, ont recherché ou fabriqué des matières premières constituées de poudres très fines [2, 3]. La consolidation par réaction chimique à basse (milieu hydraté : chaux, pouzzolane, ciments) ou moyenne / haute température avec fusion localisée (frittage : poterie, grès, porcelaine) ou totale (émaux, verres) est directement contrôlée par la taille des grains et le nombre de contacts inter-grains ; ce nombre dépend de la mise en œuvre : pressage, coulage, etc.

Les céramiques et les verres ont principalement des compositions silicatées, ce sont en quelque sorte des roches synthétiques. Aussi leur préparation s'est faite par une mise en forme à partir de matières premières « naturelles » pulvérulentes. Le concassage-broyage étant une opération très coûteuse en énergie, difficile à mettre en œuvre sans maîtrise de l'énergie hydraulique ($\sim>11^{e}$ s.) ou de la machine à vapeur ($\sim>18^{e}$ s.), polluant significativement la matière par usure concomitante des agents broyant, très tôt les artisans ont mis à profit toutes les possibilités alternatives données par la nature d'avoir des poudres fines (0,5-10 µm), voire ultrafines (<0,2 µm)[2,3], naturellement du fait de l'érosion et de la sédimentation différenciée (argiles, limons, sables) ou indirectement par décomposition thermique de roches/minéraux/squelettes hydratées ou carbonatées (calcaire, coquilles, nacre, os...) ou de végétaux (cendres de plantes, de bois) (tableau 1).

Tableau 1 – Exemples d'objets nanométriques naturels et synthétiques

Matières premières brutes ou par traitement thermique		Produits de synthèse en matrice / sur support	
Amiante	Chaux (calcaires, gypse, coquillages)	Pigments	Pigments opacifiants
Argiles	Phosphates (os)	Particules (métal, oxydes, sulfures, carbones, etc.)	Particules (métal, oxydes, sulfures, carbones, etc.)
Limons	Fondants (cendres de plantes, bois)	Poudres céramiques	Films
Opales	Silice (silex, riz)	Nanovecteurs	Lasers, puits quantiques
Pouzzolanes	Oxydes / carbonates de plomb	Sondes, puits quantiques	

Les matériaux argileux et homologues (kaolins, talc, amiante) présentent naturellement des faciès nanométriques : les particules d'argiles sont constituées de tous petits feuillets, larges de plusieurs dizaines à centaines de microns mais ayant une épaisseur de quelques dizaines de nm [4]. L'intercalation d'eau et/ou de cations fortement solvatés entre les feuillets donne à ces matériaux argileux leur exceptionnel comportement vis-à-vis de l'eau : typiquement à partir d'environ 10 % en masse d'eau on obtient une pâte plastique, façonnable à la main ; au-delà de 30 % en masse d'eau le produit devient liquide (barbotine) et sa viscosité est contrôlable par l'ajout d'électrolytes (transition sol-gel, en d'autres termes, transition liquide visqueux / solide). Versée dans un moule poreux (plâtre, terre cuite...) les molécules d'eau sont adsorbées par le moule et une couche de pâte se forme au contact du moule permettant d'obtenir des formes complexes, séparables du moule après séchage partiel. L'organisation des molécules d'eau en surface du feuillet argileux se transmet – imparfaitement – aux molécules voisines et ainsi un très grand volume d'eau (la couche de Helmholtz-Gouy-Chapman) est organisé *via* les interactions électrostatiques – contrôlées par les ajouts de sels – et *via* la force des liaisons hydrogène sur une distance de plusieurs à quelques dizaines de nm [5-7]. Ainsi quelques grammes d'une forme d'argile du groupe des montmorillonites $(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_n$, la bentonite ou « *terre à foulon* », suffisent pour gélifier 1 litre d'eau ! Cette argile est donc utilisée par l'industrie pétrolière pour le contrôle des boues de forage. Noter que la viscosité d'une barbotine « coulable » peut être suffisante pour permettre que des poudres inertes vis-à-vis de l'eau, comme du sable ou de la chamotte (céramique recyclée, concassée), restent parfaitement dispersées dans la barbotine.

L'amiante (chrysotile : $[Mg]_3Si_2O_5[OH]_4$) se présente sous forme de très longues fibres cylindriques et monocristallines, longues de plusieurs dizaines de cm [8]) mais de très faible diamètre (dizaine[s] de nm) et creuses (le canal constitue un milieu particulier contribuant à sa réactivité et à sa toxicité), qui peuvent se plier et même se tisser, la courbure sans rupture d'une fibre dépendant de la rigidité de la matière (module d'Young) et du diamètre : plus la matière est rigide, plus la fibre doit être fine. D'autres composés comme les imogolites $Al_2SiO_3(OH)_4$ ont des faciès comparables. La dé-hydroxylation vers 600 à 800°C, endothermique, contribue à la tenue au feu ; aussi les flocages d'amiante (devant être déposés recouvert d'un flocage de plâtre) ont-ils été largement utilisés pour la protection des bâtiments à ossature métallique. Les propriétés mécaniques des fibres sont élevées. Aussi du Néolithique au XX^{e} siècle, en Corse, l'étoupe d'amiante mélangée avec de l'argile a été utilisée pour fabriquer des céramiques renforcées par ces fibres, premiers composites à matrice céramique renforcée par des fibres céramiques [9].

La dé-hydroxylation détruit les structures à l'échelle atomique, le matériau devenant amorphe et hautement réactif. C'est l'origine des liants hydrauliques (plâtres, ciments, chaux) et de la poterie. Nombre de biomatériaux mélangent aux échelles (sub-)nanométriques matière minérale (calcite, aragonite, silice, phosphates...) et organique (protéines). Un chauffage à relativement basse température (600-800°C) détruit la matière organique et sépare les constituants, donnant des poudres ultrafines, généralement amorphes ou très désordonnées, exceptionnellement réactives. Une température supérieure à 800°C (poudre) ou 1 200°C (matériau dense) est cependant

requise pour éliminer complètement le carbone en milieu oxydant. La cinétique des traitements thermiques de dé-hydroxylation (400-700°C) ou de décarbonatation (700-1 200°C) est d'autant plus lente que la matière première est sous forme de gros grains ou blocs : en effet la *règle des phases* fait que la température de la matière est fixée par la température de réaction tant que la réaction n'est pas achevée : ainsi la température maximale d'une casserole contenant de l'eau est fixée à 100°C sous pression standard par la température d'ébullition tant qu'il reste de l'eau et à sa disparition un saut de température se produira. Il en est de même au front de réaction dans un gros grain ou un bloc. En outre la vaporisation de l'eau produit un grand volume de gaz. Tout ceci contribue à la micro-fracturation de la matière et à l'obtention d'une poudre nanométrique par simple écrasement. C'est ainsi que les cendres de plantes donnent des poudres ultrafines très riches en éléments alcalins et alcalinoterreux, les fondants [10,11]. Dans certains procédés le produit porté au rouge est versé dans de l'eau, ce qui favorise encore la division de la matière par choc thermique : c'est la fabrication d'une fritte à partir de verre fondu ou de poudre de silice par étonnage des galets et nodules de silex [3].

Les pouzzolanes, roches friables légères ($d < 0.9$) basaltiques (c.-à-d. basiques), en partie amorphes et contenant des inclusions de feldspaths / plagioclases et d'oxydes de fer, produites par les éruptions volcaniques, ont une structure ultraporeuse submicronique permettant un contact intime avec l'eau. La composition obtenue après mélange avec de la chaux [12] est très proche de celle du clinker, le ciment moderne [13, 14] : l'hydrolyse en présence de chaux forme de nouvelles phases qui enchevêtrées à très petite échelle confèrent au matériau initialement pulvérulent la solidité d'une roche. Les Romains utilisèrent largement cette matière première pour la construction de grands bâtiments, en particulier d'arches et de voûtes. Ainsi la voûte du Panthéon à Rome resta jusqu'à la construction en 1956 du CNIT à La Défense la plus vaste voûte en béton au monde !

L'échelle nanométrique est aussi très importante pour la coloration de la matière. La couleur que nous voyons, correspondant aux longueurs d'onde allant de l'ultra-violet ($\sim$380 nm) au proche infrarouge, ($\sim$780 nm), est celle que la matière n'a pas absorbée. L'absorption de la lumière dans cette gamme du 'visible' résulte de l'absorption de l'énergie par les couches électroniques superficielles (les moins énergétiques) des ions de métaux de transition (fer, cuivre, manganèse, chrome, etc.), éléments du centre du Tableau Périodique de Mendeleïev ayant une couche d incomplète ou des ions de Lanthanides (cérium, praséodyme, néodyme...) éléments plus lourds ayant aussi une couche électronique incomplète, la couche f. Le pouvoir colorant et la teinte dépendent de l'ion colorant et de sa concentration mais aussi dans une moindre mesure du site occupé par l'ion dans la structure hôte [15]. La résolution de notre œil étant micronique, l'homogénéité de distribution des colorants (chromophores) doit aussi être micronique ou mieux submicronique pour que la couleur nous apparaisse parfaitement homogène. Cela incita très tôt les maitres verriers et émailleurs à mettre à profit certaines méthodes de synthèse conduisant à la formation de phases colorantes ou opacifiantes, microniques ou submicroniques.

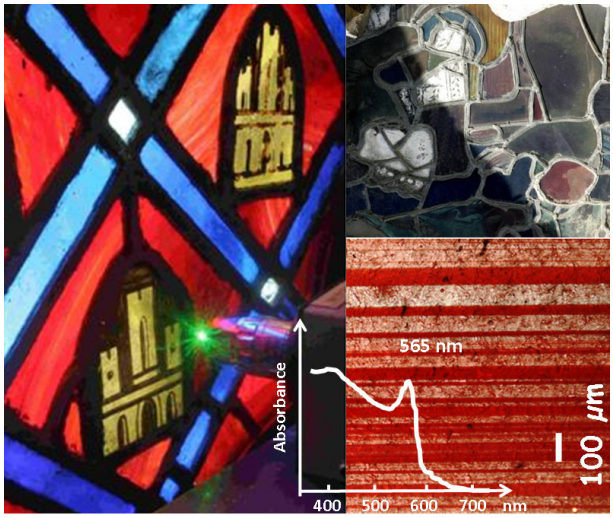


FIGURE 1 – Exemple de vitrail coloré (XIII^{e} siècle, Sainte-Chapelle, Paris) par des nanoparticules de cuivre (rouge) ou d'argent (jaune) ; l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ainsi que texture en couches alternées de verre avec ou sans nanoparticules (verre « *flashé* ») sont données pour le verre rouge. Un exemple de face extérieure soumise à la corrosion atmosphèrique est montrée : noter la corrosion blanche des verres jaunes obscurcissant la lecture du vitrail [19, 20] (photos Ph. Colomban).

Certains métaux peuvent aussi colorer la matière à l'état finement divisé. Leur couleur vient des électrons très libres présents à la surface d'une particule métallique : ces électrons forment un « gaz » d'électrons ayant une résonance dans la gamme d'énergie visible appelée « plasmon », résonance absorbant vers 400 (argent), 500-550 (or) ou 560-570 nm (cuivre) [16-19] (figure 1).

D'autres phénomènes que l'absorption spécifique de certaines longueurs d'onde produisent de la couleur : la diffraction (interférences constructives) et les émissions (fluorescence). Ces phénomènes sont largement présents dans la nature : l'arc-en-ciel, les opales, la nacre, les ailes de certains papillons et oiseaux ainsi que la carapace de nombreux scarabées, et la peau des seiches [2, 20-25] utilisent la diffraction. Certains insectes comme les lucioles émettent de la lumière (phosphorescence). Ces techniques de coloration ont peu été utilisées par l'homme. En effet la production d'interférences requiert une distribution quasi-ordonnée d'objets ayant des dimensions adaptées aux longueurs d'onde diffractée. La diffraction demande donc une structuration complexe tridimensionnelle de la matière aux échelles nanométriques. Ceci impose un contrôle très précis de la nanostructure [16-18]. L'émission de lumière demande aussi des dispositifs et/ou une chimie complexe : les écrans cathodiques recouverts de 'phosphors' (poudres ultrafines d'oxydes et de sulfures contenant des terres rares) émettent les trois couleurs nécessaires pendant un temps défini sous l'impact du faisceau électronique. Dans les nouveaux écrans la lumière est émise par des milliers de microdispositifs nanostructurés (LED, puits quantiques, etc.). Ces technologies, récentes ne seront pas abordées dans ce chapitre.

2 Depuis quand et comment ?

2.1 Les poudres ultrafines

La fabrication des premières céramiques est associée à la sédentarisation (Transition néolithique vers 12000 av. JC) et au développement d'une production agricole nécessitant de nombreux objets pour conserver et cuire les aliments, en particulier les céréales. Il est difficile de préciser le ou plutôt les premiers lieux où ces innovations se produisirent, l'avancement des travaux archéologiques proposant selon l'état des dernières découvertes le Japon et/ou la Sibérie, l'Afrique ou le Proche- / Moyen-Orient avec des dates allant de 10 000 à 12 000 av. JC [26-30]. La réalisation d'objets en argile moulée semble beaucoup plus ancienne, vers 25 000 av. JC pour la sculpture dite Vénus de Dolni Vestonice (∼25 000 av. JC, République tchèque) sans qu'il soit possible de préciser si la cuisson était volontaire [31]. Notons que les travaux ethnologiques montrent que les potiers (ou potières) pouvaient être nomades, créant sur place des fosses servant à la cuisson des objets sous un feu de branchages. Une argile fortement ferrugineuse et de l'eau sont alors les seuls ingrédients nécessaires pour obtenir une poterie ayant d'assez bonnes propriétés mécaniques à condition que la cuisson s'effectue en milieu très réducteur : les objets à moitié enterrés et recouverts d'un amas d'herbes / branchages en combustion sont frittés à relativement basse température, de l'ordre de 800°C, le milieu réducteur permettant un frittage à basse température car les premières phases liquides se forment entre FeO et les flux alcalins [32].

Le fort retrait au séchage des argiles plastiques [5-7] incita très tôt les potiers à incorporer une poudre inerte, du « sable » et/ou de la chamotte (pièces défectueuses re-broyées). En effet la dispersion de grains inertes dans une pâte argileuse bloque la formation de grandes fissures de séchage (le retrait linéaire d'une argile peut dépasser 20 %) au profit de nombreuses petites fissures autour des grains inertes, petites fissures qui pourront être guéries à la cuisson. Si comme indiqué plus haut la plasticité des pâtes argileuses est directement due à la dimension nanométrique des feuillets argileux, la consolidation de la matière, le frittage, dépend aussi de la taille des grains et du nombre de contact inter-grains. Plus petits seront les grains, plus nombreux seront les contacts, plus faibles seront les distances de diffusion, plus rapide et efficace sera le frittage, c'est-à-dire la soudure des grains et moindre sera la température – et le temps – nécessaire à la consolidation. La disposition de poudres ultrafines favorise donc toutes les étapes d'une production céramique. Il en est de même pour les émaux et les verres. La taille des grains modifie les cinétiques de fusion, de mouillage et d'accrochage d'un émail sur son substrat. En outre les céramiques nano-structurées, obtenues par des méthodes spécifiques (précurseurs liquides, organométalliques, etc.) sont homogènes à très petite échelle, à l'échelle des molécules des précurseurs, ce qui améliore certaines propriétés finales, en particulier mécaniques : ainsi l'optimum est obtenu quand le matériau est à la limite entre l'état amorphe (homogénéité parfaite, « grains » $<$ 1-2 nm) et l'état cristallin (densité maximale de liaisons fortes par unité de volume) [33-36]. Cet état intermédiaire est obtenu dans de nombreuses fibres céramiques [35, 36].

2.2 Usage de particules métalliques nanométriques : rouge, rubis, pourpre, jaune et doré

Les métaux pouvant être utilisés comme éléments colorants doivent être particulièrement stables. Seuls trois métaux 'colorés' existent significativement à l'état natif dans la nature, l'or, l'argent et le cuivre. Les nanoparticules de cuivre sont utilisées depuis plusieurs millénaires : la première utilisation pour colorer en rouge une matrice vitreuse remonte à la 19^{e} Dynastie égyptienne [37]. Les Celtes à partir du V^{e} siècle av. JC produisirent de nombreux émaux champlevés colorés en rouge [38]. Cette technique fut pratiquée de façon quasi-industrielle par les verriers romains, pour la production de tesselles rouges ainsi que pour la réalisation de rares objets en verre émaillé [39, 40]. Ces verres sont sodiques mais contiennent du plomb en quantité significative (3 à 30 %). Les verres rouges des vitraux du Moyen Âge, potassiques, sont aussi colorés par des nanoparticules de cuivre [19]. La très forte absorption de la lumière par le pic plasmon et les bandes des transitions inter-bandes associées, imposent de limiter la quantité de cuivre (0.25 % de Cu en masse suffit pour rendre opaque 1 mm de verre [41]) ou mieux à réaliser une alternance de couches (verre « *flashé* ») de quelques (dizaines de) microns de verre avec ou sans précipités de Cu° [19]. Cette alternance est obtenue en superposant les couches de verre obtenues en éclatant de fines paraisons soufflées de verre avec ou sans cuivre (figure 1). La variabilité de ces alternances confère aux vitraux rouges médiévaux un caractère non-uniforme qui contribue à leur qualité esthétique. Au XIX^{e} siècle afin de reproduire le caractère non uniforme de la coloration des vitraux *flashés* du Moyen Âge, les imitations sont réalisées en attaquant à l'acide fluorhydrique la fine couche de verre rouge homogène posée en surface d'un substrat transparent épais.

Les particules de cuivre ont aussi été très utilisées pour colorer en rouge les émaux de porcelaines et de grès : en Chine dès le X^{e} siècle des grès « *flammés* », à l'émail présentant des régions rouges ou vertes (*Jun*) illustrant le caractère mobile d'une flamme sont produits dès la dynastie des Song du Nord [42]. Sous les Ming des porcelaines rouges (*sang de pigeon*, *sang de bœuf*) et sous les Qing des porcelaines aux multiples nuances, du rouge au rose (*peau de pêche*, *rouge sacrificiel*, *chuihong*, *Langyao*, *rouge brillant*, *rouge frais*) sont produites et collectionnées [43,44]. La couverte (émail posé en cru et cuit en monocuisson avec la pâte de porcelaine) doit être frittée en atmosphère réductrice contrôlée. Les créations de Fance Franck (figure 2), une céramiste franco-américaine (1931-2008) qui travailla aux USA, au Japon et en France sont considérées comme exemplaires et comparables aux meilleures productions Qing [44, 45] : l'émail est préparé par broyage humide en jarre de feldspath sodo-potassique (50 % en poids), de calcaire (∼10 %), de silex (∼30 %), de kaolin (2 %), de talc (1 %), d'oxyde d'étain (3 %), de manganèse (1 %), d'oxyde de bore (1 %) et de 0,75 % de CuO. L'émail est déposé sur une pâte de porcelaine et l'ensemble cuit dans un four à gaz, en cassettes, l'atmosphère étant réductrice (3 % CO à 900°C) pour un maximum de température à 1335°C (0,3 % CO [44]). Ces conditions induisent la formation de nanoprécipités de cuivre, dont la plupart des diamètres sont inférieurs à 20 nm (figure 2). Cette faible taille ainsi qu'une nano-démixtion du verre en surface donne à l'émail son velouté exceptionnel.

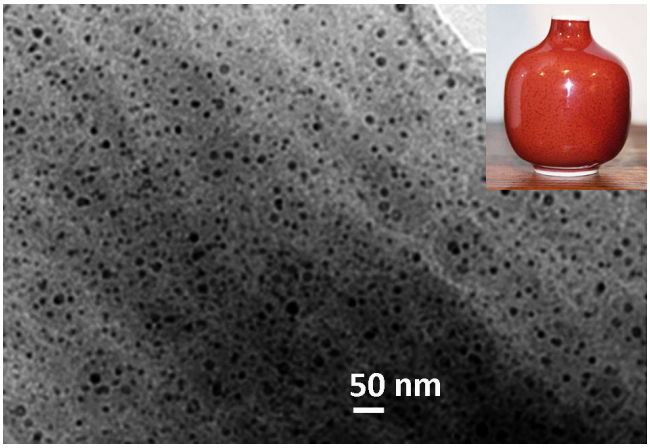


FIGURE 2 – Image de microscopie électronique en transmission d'un rouge de cuivre « *sang de pigeon* » réalisé par Fance Franck, analogue à celui de l'objet photographié, montrant la distribution des nanoparticules de cuivre dont la taille varie entre 5 et 20 nm (image TEM réalisée par Ph. Sciau, CEMES CNRS).

Les nanoparticules d'or ont été utilisées plus tardivement. Certains auteurs [46,47] attribuent la couleur rouge d'un verre de la fin de l'Empire Romain (la coupe de Lycurgus) à la présence de nanoparticules d'or mise en évidence par analyse en microscopie électronique sur grille de cuivre. Les analyses élémentaires de Brill montrent que la quantité de cuivre est dix fois plus importante [48]. Vu ces teneurs, il est clair que les particules d'or n'ont pas d'effet significatif sur la coloration et que l'ajout d'or est « culturel », comme rapporté pour les céramiques lustrées pour lesquelles les anciennes recettes indiquent qu'en plus des ingrédients physiquement et chimiquement nécessaires (argent ou cuivre), une pièce d'or à l'effigie du protecteur / ordonnateur était ajoutée en son honneur [49].

L'utilisation de nanoparticules d'or pour obtenir un verre rubis est bien documentée en France à partir de 1668 avec les productions orléanaises de Perrot (figure 3), de son vrai nom Bernard Perotti (Altare, 1640 – Orléans, 1709) [50-52]. Il semblerait qu'il obtint la recette de préparation de l'alchimiste Galaup de Chastueil par l'intermédiaire de ses commanditaires, la marquise du Plessis-au-Chat et le comte de Bachimont (l'or colloïdal est obtenu par précipitation sous l'action d'un ajout de sel d'étain d'une solution d'or dans l'eau régale). Le verre rubis de Perrot contient un peu d'or ($\sim$<0.1 % en masse) associé à de l'arsenic (0.5 à 3 %). Quinze ans plus tard, en 1689, Joachim Kunckel à la Cour de Brandebourg prépara aussi des verres rubis ou « *pourpre de Cassius* » du nom d'Andreas Cassius (1605-1673) qui publia en 1685 un ouvrage décrivant la recette de préparation de l'or colloïdal [53]. En fait la recette est certainement beaucoup plus ancienne. Les premiers ouvrages imprimés de G. Agricola, Paracelse, Cellini, A. Libavius, J. C. Orschall et A. Neri mentionnent déjà la possibilité d'obtenir un verre rouge avec de l'or [54-56]. Le livre de Joachim Glauber de 1656 contribua certainement à la diffusion de la technique. À partir de 1719, le « *pourpre de Cassius* » fut utilisé à Meissen en émaillage et toute la pro-



FIGURE 3 – Exemples d'une céramique du XVIII^{e} siècle présentant un décor en camaïeu au « pourpre de Cassius » (a), Manufacture de Sceaux (coll. musée national de la Céramique, Sèvres) et d'un verre 'rubis' de Bernard Perrot (b) (coll. musée national de la Céramique, Sèvres) (photos Ph. Colomban).

duction de porcelaine, tendre et dure du XVIII^{e} siècle utilisa l'or colloïdal pour ses décors en camaïeu (figure 3). La technique atteignit dès 1723 la Chine, sans doute par l'intermédiaire des Jésuites, et fut à la base des fameuses porcelaines « *Famille Rose* ».

Le manuscrit « *El Lapidario del Rey Alphonso* », une traduction en espagnol faite par le roi Alfonso en 1279 apparaît comme la première description connue de l'usage de sels d'argent pour colorer en jaune le verre [57]. Une pâte d'argile, de sels d'argents et d'éléments organiques (vinaigre, lie de vin, etc.) est déposée en surface du verre [49,57]. Un traitement thermique en atmosphère réductrice conduit à la décomposition et fusion des sels d'argent ce qui provoque la diffusion des ions Ag^{+} dans la région du verre proche de la surface et leur réduction électrochimique en phase visqueuse / solide [16,49], donnant ainsi au verre une couleur jaune provenant de l'absorption de la lumière par le plasmon des nanoparticules métalliques Ag°. Cette technique de « cémentation » (modification chimique de surface) est utilisée pour la réalisation des vitraux jaunes médiévaux (figure 1). La modification chimique par la surface rend cette surface très corrodable ce qui conduit à un obscurcissement de nombreux vitraux lorsque la face traitée est positionnée avec la face cémentée exposée à la corrosion atmosphérique [20].

Un dépôt métallique en surface des verres et céramiques peut aussi être obtenu en utilisant la décomposition thermique de précurseurs organométalliques utilisés aussi comme pigment, les résinates. Fabriqués depuis le Moyen Âge par action d'acides organiques (acide acétique, essence de térébenthine et résines [58]) sur le cuivre ou l'or, les résinates ont surtout été utilisés comme pigments de manuscrits ou de peinture.

D'autres émaux céramiques mettent à profit les propriétés optiques des précipités métalliques, mais de plus grande dimension. Les plus connus sont les émaux chinois

foncés ou noir dits « Fourrure de Lièvre », où les « yeux » sont constitués de dendrites de fer ou de FeO. Les terres cuites romaines métallescentes, riches en particules de graphite, n'ont pas encore fait l'objet d'études aux échelles nanométriques.

2.3 Particules nanométriques organisées : les céramiques lustrées, premiers dispositifs nano-optiques

Certains objets émaillés présentent une couleur spécifique lorsque la vision de l'observateur fait un angle particulier avec l'objet et la source de lumière, c'est-à-dire pour une configuration de diffraction (figure 4). Pour tous les autres angles d'observation, une autre couleur est observée, celle résultant de l'absorption par le pic plasmon et les transitions inter-bandes. L'exemple le plus remarquable est l'ensemble de carreaux émaillés du *mihrâb* de la mosquée *Sidi Oqba* (le barbier du prophète Mahomet) à Kairouan, Tunisie, importés selon la tradition en 862 de Bagdad [18,49]. Les carreaux lustrés offrent pour l'orientation de diffraction un reflet métallique formant un décor polychrome vert, bleu, doré ou rouge : en position de diffraction le décor rouge (couleur plasmonique) sur le pourtour du carreau devient vert avec des points dorés tandis que le motif central apparaît d'un bleu profond entouré d'un liseré doré. Pour la plupart des céramiques lustrées comme les exemples des zelliges du palais Nasride de Grenade et d'un tesson fâtimide (figure 4) la distribution du reflet est hétérogène, sans la maîtrise parfaite des carreaux de Kairouan. En fait la production de lustre polychrome fut très limitée. En dehors de ces exceptionnels carreaux on recense des tessons provenant des fouilles de Suse ou de *Samârrâ*. On pense que le développement de céramiques lustrées par les Abbassides permettait ainsi de disposer d'ustensiles ayant l'aspect de l'or ou de l'argent, sans avoir à transgresser les interdits mentionnés dans les *Hadith* (*Sunna*, « Dits et gestes du Prophète », livre complétant le Coran) qui proscrivent l'usage profane des vaisselles d'or et d'argent. Ces décors réalisés sur des émaux opacifiés à l'oxyde d'étain recouvrant un corps à pâte traditionnellement qualifiée « d'argileuse », de « faïence » bien que son caractère « grossier » devrait conduire à les qualifier plutôt de terre cuite (*terra cotta*). La technique s'est ensuite disséminée vers l'Égypte, durant la dynastie Tûlûnide (868-905), qui se voulait rivale de *Baghdâd* et *Samârrâ* (capitales abbâssides). Au début de la période fâtimide (909-1171), ces objets « mésopotamiens » présentent un décor essentiellement animalier et figuratif [49]. On attribue souvent à l'Iran « occidental » une série de coupes à décor monumental, figuratif et animalier, datant vraisemblablement de la période bûyide (932-1062). Deux potiers de *Kâshân* œuvrèrent à la réalisation de grands projets : Muhammad ibn *Abû Tahir*, le second potier de la famille à laquelle appartenait *Abû'l Qasim*, l'auteur du fameux traité sur la céramique de 1301 [59, 60], et *Abû Zayd*. De nombreux mihrâb sortirent entre 1200 et 1324 des ateliers de Kâshân pour les lieux de pèlerinage chiites. Parfois, le lustre vient se combiner avec la technique *haftrang* qui nécessite, pour la réalisation de ce décor de *petit feu* (technique qui ne sera utilisée en Europe seulement qu'au XVIII^{e} siècle), deux cuissons successives en atmosphère oxydante, la dernière étant faite à une température inférieure de plusieurs centaines de degrés. De l'or rehausse parfois l'ensemble. Avec le lustre une troisième cuisson, en réduction, est nécessaire. On voit toute la technicité nécessaire à ces potiers ! En Anatolie, de 1077 à 1307, sous la domination des Seljûkides de *Rûm*, le décor architectural céramique lustrée se développe (palais de *Kubadabad*).

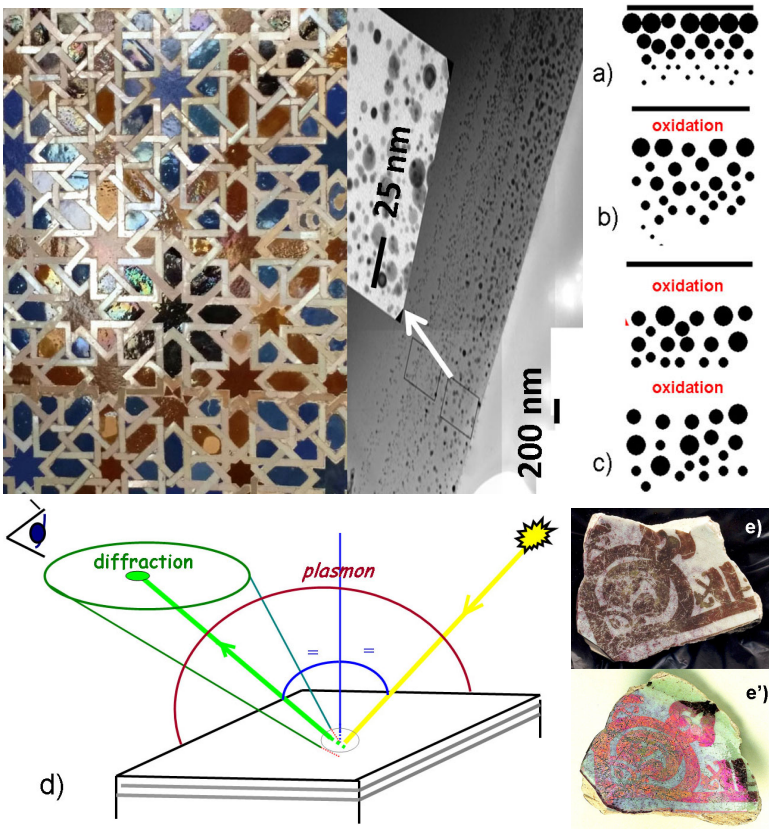


Figure 4 – Exemple de céramique lustrée (zelliges de l'Alcazar de Grenade) montrant le reflet métallique coloré en position de diffraction et image en microscopie électronique d'un lustre moderne réalisé par Eva Haudum (image Ph. Sciau, CEMES) ; notez l'alternance de couches avec ou sans particules métalliques. Sur la droite : schéma des différentes microstructures de céramiques « lustrées » : (a) métallisation de surface ; (b) lustre monochrome ; (c) lustre polychrome. La couleur de diffraction (par exemple en (e'), lustre fatimide) est obtenue pour une orientation spécifique de l'œil de l'observateur par rapport à l'objet et à la source de lumière ; notez pour les lustres la présence en surface d'une couche sans particules métalliques jouant le rôle d'adaptateur d'impédance ; la couleur plasmon est obtenue dans les autres cas (exemple en [e]) (photos Ph. Colomban).

Une très abondante production de céramiques provient des ruines de *Fustât* (ville d'abord tûlûnide, puis quartier fâtimide de ce qui deviendra Le Caire), mais aussi de villes de Syrie du Nord, comme *Bâlis-Meskéné*, *Raqqa*, *Hama*, *Rusâfa*, *Baalbeck*, *Alep*, etc. [49]. Les céramiques de luxe sont à pâte siliceuse. Pour la plupart des céramiques lustrées comme l'exemple des zelliges du palais Nasride de Grenade (figure 4) chaque pièce ne présente pas une distribution homogène du reflet.

La technique du lustre atteint la péninsule ibérique avec l'expansion islamique à l'époque des califes Umayyade (929-1031). La céramique lustrée en provenance de Mésopotamie agrémentait les tables califales, comme à *Madînat al-Zahrâ'*. Mais en 1154 *Al-Iidrisi* mentionne la fabrication de lustres à Calatayud et leur exportation

vers les régions voisines. *Ibn Saïd al-Maghribî* (1213-86) vante la céramique lustrée de Murcie, de Málaga et d'Almeria [49]. Les ateliers de Valence (Paterna-Manises), établis vers la fin du IX^{e}, importants à partir du début du XIII^{e} siècle, furent, jusqu'au XVII^{e} siècle, célèbres pour la qualité de leurs céramiques à décor lustré, en particulier avec les fameux vases (jarres « de l'Alhambra ») de plus d'un mètre de haut. Dès la fin du X^{e} siècle des plats importées du Moyen-Orient sont utilisés en Italie du Nord (et en Corse) comme *bacini*, incrustés dans les murs au moment de la construction pour orner les façades. À partir de l'extrême fin du XV^{e} siècle, la technique du lustre, continuée par les ateliers de l'Espagne chrétienne se répandit, sous le nom de majolique, en Italie centrale, où elle se développa d'abord dans des centres comme Deruta, Gubbio et Caffaggiolo. La technique du lustre monochrome se perpétue de nos jours en Italie et en Espagne [49].

À la fin du XVIII^{e} siècle à la suite de J. Wedgwood en Angleterre mais surtout dans la seconde moitié du XIX^{e} siècle la combinaison de l'intérêt des potiers chimistes vers les technologies anciennes, de la découverte des productions japonaises (raku) et des mouvements artistiques (Craft Mouvement, Art nouveau...) fut à l'origine d'un renouveau d'intérêt pour le lustre : créations de Vilmus Zsolnay, de Köhler, de William de Morgan, de Clément Massier, de Jean Mayodon, etc. [49]. Le travail de Théodore Deck [61] est à ce titre exemplaire dans l'étude des chefs d'œuvres du passé et la quête de retrouver comment pouvoir les (re)produire [62]. En effet dès le tout début du XVIII^{e} siècle des savants comme F. de Réaumur commencèrent à analyser les objets anciens, céramiques et métaux, et à partir des résultats essayèrent de les répliquer [63]. Dans son principal ouvrage, *La faïence* [61], Théodore Deck donne les compositions utilisées pour reproduire les différents types de céramiques, dont les lustres. La difficulté réside dans la maîtrise des réactions d'oxydo-réduction contrôlant la formation de couches (sub)microniques alternées (figure 4) contenant ou non une dispersion de nanoparticules de cuivre ou d'argent pendant un traitement thermique à relativement basse température (∼600-700°C) conduisant à la réaction entre l'émail au plomb déjà formé sur la pièce et une mixture posée là où le lustre doit se former. La procédure est la suivante : la mixture contenant des sels d'argent et/ou de cuivre (sulfates, nitrates), de l'argile, des composés organiques (lie de vin, vinaigre) est posée selon le décor à réaliser. De façon simplifiée les composés organiques riches en acide acétique en attaquant la surface de l'émail maximisent la surface d'échange, permettent lors de la fusion des sels d'argent ou de cuivre une diffusion des ions dans la surface de l'émail. Les analyses en microscopie électronique en transmission montrent que les nanoparticules métalliques forment des couches et que l'émail des 'beaux' lustres, en particulier polychromes est constitué de plusieurs couches alternées avec et sans particules (figure 4), tandis que les lustres hispano-mauresques ou de majoliques caractérisés par un reflet métallique dépendant moins de l'angle d'observation présentent une seule couche de particules, près de la surface [16].

L'intérêt pour les lustres reste vivace par exemple en France chez Alain Dejardin, Jean-Paul Van Lith, Eva Haudum, en Espagne avec Josep Llorens Artigas, Joan Carillo, Arturo Mora-Bonavent, et Jordi Serra, en Angleterre avec Sutton Taylor, Tony Laverick ou Alan Caiger-Smith mais aussi en Turquie avec Sevim Cizer, etc. [49, 64, 65]. L'étude d'échantillons d'Eva Haudum [44] a permis de confirmer que la

formation de couches alternées avec et sans particules métalliques était provoquée par une alternance réductrice / oxydante de l'atmosphère de cuisson. Traditionnellement une atmosphère réductrice est obtenue soit en fermant les orifices du four (formation de CO) ou mieux en utilisant du bois vert ou en ajoutant de l'eau sur les braises de l'alandier, produisant ainsi de l'hydrogène, gaz très réducteur pouvant diffuser dans l'émail et réduire ses constituants.

2.4 Les particules de semi-conducteurs

La réalisation de verres rouges et jaunes à partir de nanoparticules métalliques est difficile (trop d'absorption) ce qui incita à trouver d'autres solutions lorsque le développement de la chimie industrielle le permit. La première synthèse du sulfure de cadmium (CdS), appelé jaune de cadmium, date de 1818 mais la commercialisation ne débuta qu'à partir de 1840. Les peintres de la fin du XIX^{e} siècle et du début du XX^{e} siècle (impressionnistes, Nabis...) en firent un usage très important, ces pigments étant plus stables que les jaunes de chrome dont la dégradation affecte certains tableaux de Van Gogh. Mais ce n'est qu'à partir de 1920 du fait de la réduction du coût que ce colorant fut introduit dans des matrices vitreuses. Simultanément apparaît le rouge de cadmium (CdSe) [66-68]. En 1920, F. Bayer breveta le procédé pour obtenir d'autres teintes par ajout de $BaSO_4$ et l'usage des sulfures et séléniures de cadmium se développa, la solution solide $Cd_{1-y}M_yS_xSe_{1-x}$ permettant d'obtenir toutes les nuances du jaune au rouge. Ces composés continuèrent à être très utilisés en peinture (par Matisse par exemple). Plusieurs décennies séparent l'usage en peinture de celui de colorant d'un verre du fait des difficultés à maîtriser la formation / dispersion des nanoparticules de CdS/Se dans une matrice vitreuse fondue entre 1200 et 1400°C. En outre la formation des nanoparticules de solution solide à partir du verre sursaturé demande un recuit de nucléation. La production de verres transparents fortement colorés dans toute la gamme du jaune au rouge fut mise à profit pour les vitraux Tiffany et Art nouveau [68].

3 Nanomatériaux d'aujourd'hui

3.1 Poudres céramiques et méthodes sol-gel

Si la recherche de réactifs analogues aux argiles pour fabriquer des céramiques de compositions variées à pureté chimique et cristallographique contrôlée remonte aux années 1950 avec les travaux de R. Roy sur l'utilisation de silice colloïdale, l'utilisation de réactifs métal-organique pour la synthèse de verre (méthode sol-gel) remonte à avant la Seconde Guerre mondiale [2, 69, 70]. Ce n'est véritablement que dans les années 1970 que les efforts sur les « méthodes chimiques » de synthèse de précurseurs de poudres et couches céramiques ou vitreuses se développèrent avec succès [2, 33-36, 71-78]. Appelées indistinctement « voie liquide », co-précipitation, polymérisation chimique ou « sol-gel », ces techniques passent par un contrôle en phase liquide des réactions se produisant à l'échelle moléculaire ou colloïdale afin d'obtenir plusieurs caractéristiques importantes : (i) très bonne pureté chimique (pas de pollution par broyage), pureté cristallographique (pas de phases parasites) ; (ii) homogénéité à l'échelle moléculaire ou au moins nanométrique ; (iii) très faible taille de grain per-

mettant un frittage à basse température [72, 75, 76]. Le coût relativement élevé des réactifs et/ou du procédé était compatible avec des compositions céramiques destinées à des applications à haute valeur ajoutée dans les domaines du nucléaire (oxydes d'uranium, etc.), de l'électronique (ferroélectriques PZT et PLZT, etc.) et de l'optique (préformes de fibres optiques, etc.) [72-76]. Les produits obtenus dans l'étape de synthèse chimique sont des oxy-hydroxydes généralement amorphes et micro / mésoporeux qui doivent être déshydratés avant frittage-densification-cristallisation. Le développement de la synthèse de précurseurs métal-organiques permit de préparer non seulement des oxydes mais aussi des oxy-nitrures et oxy-carbures et même des nitrures et carbures « purs » sous forme de poudres mais aussi de fibres, de couches, de composites et de monolithes, en particulier transparents [72] du fait de la parfaite densification et de la faible dimension des grains, en optimisant les paramètres de mise en œuvre : compositions, viscosité... [2, 33-36, 78]. Un des avantages de ces méthodes de synthèse est d'améliorer le contrôle des microstructures, par exemple en créant une chaîne hiérarchisée de renforcement (fibre au niveau micronique, précipités au niveau nanométrique [33, 34, 73, 79], figure 5) ou en utilisant différentes phases pour contrôler à la fois les propriétés diélectriques et magnétiques dans le domaine des micro-ondes (furtivité Radar [80]).

Ces travaux conduits par la communauté des céramistes et des verriers ne retinrent l'attention des chimistes qu'à partir des années 1990, avec l'étude des précurseurs développés initialement pour leur conversion en céramique ou en verre. L'objectif était de les utiliser comme hôte de molécules à propriétés particulières (optique, chimique, biologique) [81-84]. La facilité de synthèse (un simple bécher ! mais souvent une atmosphère [très] contrôlée), la versatilité des compositions pouvant être obtenues (le choix des fonctions organiques liées au métal permet d'obtenir une hydrolyse et une polymérisation inorganique ou pas d'hydrolyse mais une polymérisation organique, ou la combinaison des deux) ainsi que la possibilité d'ajuster la micro / mésoporosité [85] contribuèrent au développement de ce nouveau champ de recherche de matériaux synthétisés à des températures proches de l'ambiante (concept de « chimie douce » [81]). Cette caractéristique proche de celle du vivant qui synthétise à température ambiante de nombreux matériaux hybrides (c'est-à-dire associant matière minérale et matière organique), hiérarchiquement structurés (ou à gradient) [73] donna aussi lieu à un *revival* de l'imitation des méthodes de synthèse de la nature, domaine étudié dès les années 1960 [86-90]. En effet de nombreux composés naturels ou vivants sont constitués d'assemblages nanométriques : ainsi la coloration chatoyante des opales résulte de leur structure à base de billes de silice légèrement hydratées organisées (« autoassemblée » selon l'appellation « moderne ») par décantation en milieu liquide en un empilage de couches, chaque couche étant constituée de billes de diamètres similaires [2, 24] ; la nacre est formée d'alternance de couches minérales d'aragonite et de couches de matière organique [25] ; les os et les dents associent intimement de l'apatite (un phosphate de calcium hydroxylé) et de la matière protéique, etc.

L'essentiel des travaux a porté sur la réalisation de réseaux hôtes « non cuits » ou faiblement chauffés (gels et xérogels) hébergeant des molécules à propriétés optiques spécifiques [91-96]. Contrairement aux poudres fines précurseurs de céramiques, aux fibres et aux couches développées pour applications (thermo)mécaniques aérospatiales

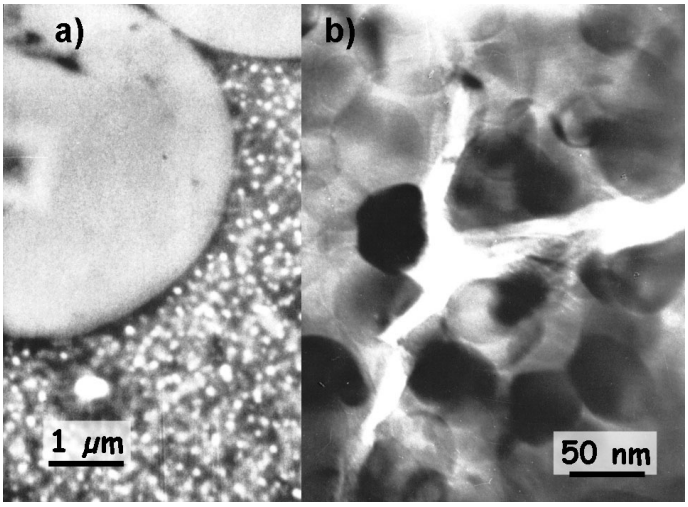


FIGURE 5 – (a) Composite à renforcement hiérarchique : des fibres de SiC (diamètre 12 µm) renforcent une matrice de mullite ($3Al_2O_3$ $2SiO_2$) contenant une dispersion d'agrégats submicroniques de zircone (ZrO_2) ; (b) zoom montrant la dispersion des nanograins 'durs' de zircone (apparaissant plus sombres) dans la matrice de mullite qui bloquent la propagation des fissures et ainsi améliorent la tenue mécanique du composite (photos Ph. Colomban).

ou (opto)électroniques et actuellement largement utilisées sur le plan industriel, les applications des gels et xerogels restent encore marginales (isolant électrique, encapsulant).

3.2 Bétons hautes propriétés

La résistance mécanique des bétons a été augmentée de plusieurs ordres de grandeurs aussi bien en compression qu'en flexion grâce d'une part au passage du contrôle de la texture de l'échelle centimétrique à l'échelle nanométrique, concernant aussi bien la distribution des pores que les renforts granulaires et d'autre part du contrôle des états de surface et de la génération des fissures. Ces « nouveaux » bétons atteignent des résistances à la compression de près de 1,5 GPa en utilisant de la silice colloïdale comme particules et des adjuvants et même plus par l'ajout de nanotubes de carbone [97, 98]. Le collage de tissus de fibre de carbone en surface de plaques ou de poutres de béton permet de multiplier spectaculairement leur flexibilité en retardant la formation de fissures propagatives en surface du matériau [99, 100] : au Japon de nombreux ouvrages d'arts sont ainsi traités pour résister aux forts tremblements de terre.

3.3 Plasmonique, sources, et absorbant de la lumière et des rayonnements électromagnétiques, stockage de l'information

La plasmonique, est l'ensemble des techniques optiques qui permettent un couplage de la lumière avec le champ électrique très important présent à la surface de nanoparticules métalliques. La spécificité de l'interaction de la lumière avec une surface métallique nanométrique avait été mise en évidence au début des années 1970 avec la découverte par Fleischmann, Hendra & McQuillan [101] de l'effet Raman exalté de

surface (SERS : *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) : le spectre de molécules pouvant effectuer un transfert électronique (molécules aromatiques principalement) était observé malgré des niveaux de dilution extrêmes si le faisceau laser était focalisé sur une électrode d'argent très rugueuse. Ceci donna naissance à une grande activité dans l'étude de la spectroscopie Raman aux interfaces métal / solution [102-104]. Quelques années plus tard fut démontré que l'exaltation pouvait aussi s'observer avec un film inorganique déposé sur une couche d'argent de quelques dizaines de nm (WO_3/Ag [105]) et le développement des études conduisit à l'observation du spectre Raman de molécules isolées en présence d'une pointe métallique (TERS : *Tip Enhanced Raman Spectroscopy* [91]). Le nombre de molécules pouvant être analysées par cette approche est cependant limitée du fait de la nécessité d'interactions très fortes avec la surface métallique. Ces propriétés permettent d'utiliser les nanoparticules comme sonde d'analyse, y compris *in vivo* [106-117].

Simultanément à la suite des travaux des années 1980 des céramistes [2, 118, 119] et de spécialistes des colloïdes comme Egon Matijevic [120-122] qui avaient montré la possibilité d'(auto)organiser des billes d'oxydes, microniques ou moins, par sédimentation-décantation en copiant la méthode naturelle de fabrication des opales, une intense activité de synthèse de nanoparticules métalliques (or, cuivre, argent, alliages) se développa, en particulier grâce à la méthode de synthèse par « micelles inverses » [123-125], un greffage de chaînes organiques espaçant et protégeant les particules métalliques de leur coalescence. L'élimination contrôlée de ces '*spacers*' conduit à des assemblées ordonnées de particules à cœur de métal et enveloppe d'oxyde [126-128]. Les propriétés magnétiques de certains de ces nouveaux objets laissent présager leur utilisation pour le stockage d'informations à très haute densité [127]. La possibilité d'obtenir un réseau 2D ou 3D ordonné dans la gamme de $\sim$2 nm à plusieurs dizaines de nm a conduit aussi à explorer les possibilités de ces objets en nanolithographie [129].

La dispersion contrôlée de nanoparticules métalliques dans une matrice transparente est aussi mise à profit pour la réalisation de filtres optiques de très haute qualité (filtres Notch & Edge) [130, 131] ou de dispositifs actifs dans une grande gamme de rayonnements électromagnétiques [80, 132-135].

3.4 Nanovecteurs, sondes, hyperthermie, médicine et santé

Un des grands domaines de recherche actuel concerne la synthèse, l'enrobage-greffage et le test de nanoparticules oxydes (oxydes de fer principalement) et métalliques (or) pouvant être assimilées par le corps humain, sans ou avec peu de toxicité, et se concentrer en des lieux ou sur des fonctions spécifiques. Le couplage avec un champ magnétique ou un rayonnement électromagnétique peut être mis à profit pour une destruction localisée de tumeurs (vecteur hyperthermique [136-137]). Le greffage de fonctions fluorescentes, SERS ou autre peut être utilisé en détection et imagerie (thérapie + diagnostique = théragnostique). De même en agriculture et en protection sanitaire des particules pouvant mettre en évidence certains polluants du fait de la modification de leurs propriétés optiques reçoivent une forte attention [138-141].

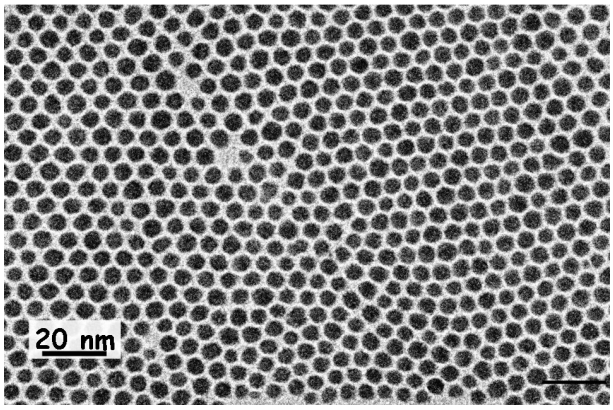


Figure 6 – Exemple de supracristal formé de nanoparticules de cobalt (diamètre 7 nm) arrangées avec une symétrie 2D hexagonale (photo S. Costanzo, MONARIS).

4 Conclusion

Ce très bref survol de l'histoire de la recherche, de la préparation et de l'utilisation de matières nanométriques montre que si l'attention du grand public aux nanomatériaux est récente, l'histoire de leur usage est millénaire. L'utilisation significative des termes nanoparticules, nanomatériaux, nanostructuré, etc. en chimie remonte aux années 2000 mais la réalité est plus ancienne en céramique (∼1990) et sous d'autres appellations (poudres ultrafines, colloïdes...) elle remonte au milieu du XX^{e} siècle, la physique et la chimie des colloïdes étant à la base de l'industrie céramique traditionnelle et moderne. C'est pourquoi les Maîtres du Feu en ont eu une pratique empirique millénaire, en particulier pour maîtriser la coloration des verres et émaux. En fait c'est seulement grâce à la popularisation des techniques de visualisation à fort grossissement (microscopies électroniques et AFM [142-146]) et la production facile de 'bonnes' images aux échelles nanométriques sur des composés « simples chimiquement » mais intéressant de nombreuses communautés (fullerènes, nanotubes de carbone, de SiC..., puits quantiques CdS/Se, graphène et homoloques (BN, phosphore noir) que les problématiques nano sont sorties des domaines originels.

Remerciements

L'auteur remercie le D^{r} Philippe Sciau (CEMES CNRS, Toulouse) avec qui la plupart des images en microscopie électronique ont été obtenues ainsi que les D^{rs} Léo Mazerolles (IPCPE CNRS, Thiais) et I. Lisiecki (MONARIS).

Références

[1] Gouadec G., Colomban Ph., (2007) Raman study of Nanomaterials : How spectra related to disorder, particle size and mechanical properties, *Progress in Crystal Growth & Characterization Materials* 53[1], 1-56.

[2] Colomban Ph. (1989) Gel Technology in Ceramics, Glass-Ceramics and Ceramic-Ceramic Composites, *Ceramics International*, 15, 23-50.

[3] Colomban Ph. (2016) Natural nanosized raw materials and Sol-Gel technology : the base of pottery since millenniums *in Nanosciences and Cultural Heritage*, Dir. Ph. Dillmann, L. Bellot-Gurlet & I. Nenner, Atlantis Press, 59-74 (DOI : 10.2991/978-94-6239-198-7).

[4] https ://fr.wikipedia.org/wiki/Argile (accès 20/07/2016).

[5] Jouenne C.-A. (2001) *Traité de Céramique et Matériaux Minéraux*, Editions Septima, Paris.

[6] Brongniart A. (1877) *Traité des Arts Céramiques ou des poteries considérées dans leur Histoire, leur Pratique et leur Théorie*, 3rd Edition, avec Notes et Additions par A. Salvetat, P. Asselin–Libraire de la Faculté de Médecine, 2 Vol. Paris.

[7] Haussone M. (1969) *Technologie Générale. Faïences, Grès, Porcelaines*, Bibliothèque Professionnelle, J-B Baillère & Fils, Paris.

[8] Cressey B.A., Cressey G., Cernik R..J. (1994) Structural Variations in Chrysotile Asbestos Fibers Revealed by Synchrotron Transmission Electronic Microscopy, *The Canadian Mineralogist*, 32, 257-270.

[9] Mezzadri B. (1986) La Corse, poterie traditionnelle à l'amiante, *Revue de la Céramique et du Verre*, 26, 5-9.

[10] Colomban Ph., Tournié A., Fr de Montmollin D., Fr Krainhoefner L. (2010) Vegetable ash as raw material in the production of glasses and enamels, for example the contemporary vegetable ashes from Burgundy, France, https ://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00542830/ (accès le 08/06/2016).

[11] Wood N. (1999) *Chinese Glazes : Their origins, Chemistry and Recreation*, A & C Black Publishers Ltd, London.

[12] Chaid R., Jauberthie R., Talah A. (2009) Endommagement, déformations et microstructure des BHP de pouzzolane, SBEIDCO – 1st International Conference on Sustainable Built Environement Infrastructures in Developing Countries, ENSET Oran (Algeria) - October 12-14, 2009, https ://www.researchgate.net/publication/228701298

[13] Gmira A. (2003) Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment. Material Chemistry, Université d'Orléans, HAL, https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006001

[14] Xu Z., Viehland D. (1996) Observation of a Mesostructure in Calcium Silicate Hydrate Gels of Portland Cement, *Physical Review Letters* 77[5], 952-955.

[15] Colomban Ph. (2013) The destructive/non-destructive identification of enamelled pottery and glass artifacts and associated pigments – A brief overview, *Arts 2*[3] : 111-123 doi :10.3390/arts2030111.

[16] Colomban Ph. (2009) The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre pottery and glass : Solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure, *Journal of Nano Research* 8, 109-132.

[17] Sciau Ph. (2012) Nanoparticles in Ancient Materials : The Metallic Lustre Decorations of Medieval Ceramics, in A. A. Hashim Ed., in *Nanotechnologies and Nanomaterials : The delivery of nanoparticles*, INTECHOPEN,. http ://www.intechopen.com/books/the-delivery-of-nanoparticles/nanoparticles-in-ancient-materials-the-metallic-lustre-decorations-of-medieval-ceramics

[18] Colomban Ph. (2015) Nanoparticules et couleur, une tradition millénaire, *Photoniques*, (hors série n °1 : Année de la Lumière), 37-41 (DOI : http ://dx.doi.org/10.1051/photon/20150137).

[19] Colomban Ph., Tournié A., Ricciardi P. (2009) Raman spectroscopy of copper nanoparticles-containing glass matrix : the ancient red stained-glass windows, *Journal of Raman Spectroscopy* 40[12], 1949-1955.

[20] Colomban Ph., Tournié A. (2007) On-site Raman Identification and Dating of Ancient/Modern Stained Glasses at the Sainte-Chapelle, Paris, Journal of Cultural Heritage 8[3], 242-256. Colomban Ph. (2006) La Sainte-Chapelle – Déchiffrer in situ l'histoire et la technique des vitraux, *La Revue de la Céramique et du Verre*, Mai-juin, 148, 18-21.

[21] Welch V.L., Vigneron J.-P. (2007) Beyond butterflies—the diversity of biological photonic, Crystals, *Optics Quantum Electronics* 39, 295–303.

[22] Brink D.J., van der Berg N.G., Botha A..J., (2002) Iridescent colors on seashells : an optical and structural investigation of *Helcion pruinosus*, *Applied Optics* 41[4], 717-722.

[23] Brink. D.J., van der Berg N.G. (2005) An investigation of green iridescence on the mollusc *Patella granatina, Journal of Physics D : Applied Physics* 38, 338–343.

[24] Gaillou E., Fritsch E., Aguilar-Reyes B., Rondeau B., Post J., Barreau A., Ostroumov M. (2008) Common gem opal : An investigation of micro- to nano-structure, *American Mineralogist, 93, 1865–1873.*

[25] Snow M.R., Pring A. (2005) The mineralogical microstructure of shells : PART 2.1 The iridescence colors of abalone shells, *American Mineralogist,* 90, 1705–1711.

[26] Cooper E. (2000) *Ten Thousand Years of Pottery* (4^{th} ed) University of Pennsylvania Press, Philadelphia.

[27] Kingery W.D. (Ed.) (1984) Ancient Technology to Modern Science, Ceramic and Civilization Vol. I, The American Ceramic Society, Columbus.

[28] Kingery W.D. (Ed.) 1986a) Technology and Style, Ceramic and Civilization Vol. II, The American Ceramic Society, Columbus.

[29] Kingery W.D. (Ed.) (1986b) High Technology Ceramics –Past, Present, and Future. The Nature of Innovation and Change in Ceramic Technology, Ceramic and Civilization Vol. III, The American Ceramic Society, Westerville.

[30] McGovern P.E., Notis M.D., Kingery W.D. (Eds) (1989) Cross-craft and Cross-Cultural Interactions in Ceramics, Ceramic and Civilization Vol. IV, The American Ceramic Society, Westerville.

[31] Vandiver P.B., Soffer O., Klina B., Svoboda J. (1989) The origin of ceramic technology at Dolni-Vestonice Czechoslovakia. *Science*, 246, 1002–1008.

[32] The American Ceramic Society, Phase Diagrams for Ceramists, (1971), Westerville vol 10.

[33] Niihara K. (1986) Brittleness improvement of ceramic materials, *Bulletin of the Ceramic Society of Japan*, 21, 581-589.

[34] Colomban Ph., Mazerolles L. (1991) Nanocomposites in mullite-ZrO_2 and mullite-TiO_2 systems synthetised through alkoxide hydrolysis gel route : Microstructure and fractography, *Journal of Material Science* 26, 3503-3510.

[28] Hearle J.W.S. (2000) *High Performance Fibres*, The Textile Institute, CRC Woodhead Publishing Cy, Boca Raton.

[36] Colomban Ph. (2011), Ch. 7, SiC, from amorphous to nanosized materials, the example of SiC fibres issued of polymer precursors, in *Silicon Carbide*, Mukherjee M. Ed., INTECHOPEN, 161-186. http ://www.intechopen.com/books/silicon-carbide-materials-processing-and-applications-in-electronic-devices/sic-from-amorphous-to-nanosized-materials-the-exemple-of-sic-fibres-issued-of-polymer-precursors (le 20/07/2016).

[37] Rehren Th., Push E.B., Herold A. (1998) Glass coloring works within a copper-centered industrial complex in Late Bronze age Egypt, in : The Prehistory & History of Glassmaking Technology edited, by P. Mc Cray, Ceramics and Civilization Series Vol. VIII, Kingery W.D., Series Ed. The American Ceramic Society, Westerville 227-239.

[38] Artioli G., Angelini I., Polla A., (2008) Crystals and phase transitions in protohistoric glasses, *Phase Transitions* 81, 233-252.

[39] Ricciardi P., Colomban Ph., Tournié A., Milande V. (2009) Non-destructive on-site identification of ancient glasses : genuine artefacts, embellished pieces or forgeries ? *Journal of Raman Spectroscopy* 40, 604-617.

[40] Ricciardi P., Colomban Ph., Tournié A., Macchiarola M., Ayed N., (2009) A non-invasive study of Roman Age mosaic glass *tesserae* by means of Raman spectroscopy, *Journal of Archaeological Science* 36[11], 2551-2559.

[41] Colomban Ph., Schreiber H. (2005) Raman Signature Modification Induced by Copper Nanoparticles in Silicate Glass, *Journal of Raman Spectroscopy* 36, 884-890.

[42] Yang Y.M., Feng M., Ling X., Mao Z.Q., Wang C.S., Sun X.M., Guo M. (2005) Microstructural analysis of the color-generating mechanism in Ru ware, modern copies and its differentiation with Jun ware, *Journal of Archaeological Science* 32, 301-310.

[43] Zhu J., Duan H.P., Yang Y.M., Guan L., Xu W., Chen D.L., Zhang J., Wang L.H., Huang Y.Y., Wang C.S. (2014) Colouration mechanism of underglaze copper-red decoration porcelain (AD 13th-14th century), China, *Journal of Synchrotron Radiation* 21, 751-755.

[44] Sciau Ph., Noé L., Colomban Ph. (2016) Metal nanoparticles in contemporary potters' master pieces : Lustre and red "*pigeon blood*" potteries as models to understand the ancient pottery, *Ceramics International*, doi :10.1016/j.ceramint.2016.06.179.

[45] Fance Franck (1991) Study of Fresh Red Porcelain Glaze : a Potter's View, Percival David Foundation of Chinese Art, Monograph Series, No 3, University of London.

[46] Freestone I, Meeks N, Sax M, Higgitt C (2007) The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology, *Gold Bulletin* 40, 270-277.

[47] Barber D.J., Freestone I.C. (1990) An Investigation of the Origin of the Color of the Lycurgus Cup by Analytical Transmission Electron Microscopy, *Archaeometry* 32, 33-45.

[48] Brill RH (1965) The Chemistry of the Lycurgus Cup, Proc. 7th Inter Congr Glass, Brussels, Comptes Rendus 2, Paper 223, 1-13.

[49] Colomban Ph., Secrets retrouvés du lustre Abbasside, *Revue de la Céramique et du Verre*, 139 (2004) 13-21.

[50] de Lajarte S., in Barrelet J. (1964) *Cahiers de la Céramique du Verre et des Arts du Feu* : Sèvres, *36*, 254-260.

[51] Geyssant J. (2010) Secret du verre rouge transparent de Bernard Perrot et comparaison avec celui de Johann Kunckel. Somogy éd. Paris, 51-54.

[52] Musée des Beaux-Arts d'Orléans (2010) *Bernard Perrot (1640-1709). Secrets et chefs-d'œuvre des verreries royales d'Orléans*. Catalogue d'exposition.

[53] Cassius Hamburgensis A.D. (1685) *De extremo illo et perfectissimo naturae opificio ac principe terraenorum sidere auro*, Wolffus (lire en ligne)

[54] Hunt L. B. (1976) The true story of purple of Cassius, *Gold Bulletin* 4[9], 134-139.

[55] Lewis W. (1763) *Glass and Enamel by Preparations of Gold, Commercium Philosophico-Technicum ; or, The Philosophical Commerce of Arts : Designed as an Attempt to Improve Arts, Trades, and Manufactures* (London).

[56] Cannela A.-F. (2006) fausses Gemmes, verre coloré, pierres précieuses au Moyen Âge, Le quatrième livre du «Trésorier de Philosophie naturelle des pierres précieuses » de Jean d'Outremeuse, Bibliothèque de la Faculté de Philosophie et Lettres de l'Université de Liège-Fascicule CCLXXXVIII, Librairie Droz S.A., Genève

[57] Anonymous (1279) *El Lapidario del Rey Alphonso* X, translation in Spanish by King Alfonso in the year 1279, voir in Heaton N. (1947) *Journal of The British Society of Master Glass-Painters* 48, 9-24.

[58] Colombini M.P., Lanterna G., Mairani A., Matteini M., Modugno F., Rizzi M. (2001) Copper resinate : Preparation, characterisation and study of degradation, *Annali di Chimica*, 91[11-12], 749-757.

[59] Abû al-Qâsem Kâshâni, Arâyes al-javâher (1966) Afshâr I. (Ed.), Teheran. Traduit par Allan J.W. (1973) Abû'l-Qâsim's Treatise on Ceramics, *Iran* 11, 111-140.

[60] Porter Y. (2003) *Les techniques du lustre métallique d'après le Jowhar-Nâme-ye-Nezâm* (1196), Actes du VIIe Congrès International sur la Céramique Médiévale en Méditerranée, Thessaloniki, 11-16 October 1999 (Caisse des Recettes Archéologiques, Athènes, 427-437.

[61] Deck Th. (1887) *La Faïence*, Maison Quantin, Paris.

[62] Bertran H. (1913) *Nouveau Manuel Complet de la Peinture sur Verre sur Porcelaine et sur Email*, Encyclopédie-Roret, L. Mulo Libraire Editeur, Paris.

[63] Colomban Ph. (2012) Analyse non destructive des objets d'art par méthodes spectroscopiques portables, *Techniques de l'Ingénieur, Recherche*, RE217, 1-18.

[64] Artigas J.L. (1950) *Formulario y practica de ceramica,* nouvelle Edition : Ediciones Omega, 1992, Barcelona, 1992.

[65] Presset C.A., Hynes M., Haudum E. (Dir.) (2011) *Reflets – Luster potery/Céramiques lustrées*, Dialogue Céramique, Catalogue exposition Gewerbemuseum – Winterthur & Musée des Beaux Arts de Lyon, AIC, Genève.

[66] Rosi F., Grazia C., Gabrieli F., Romani A., Paolantoni M., Vivani R., Brunetti B.G., Colomban Ph., Miliani C. (2016) UV–Vis-NIR and micro Raman spectroscopies for the non destructive identification of $Cd1_{-x}Zn_xS$ solid solutions in cadmium yellow pigments, *Microchemical Journal* 124, 856-867.

[67] Grazia C., Rosi, F., Gabrieli F., Romani A., Paolantoni M., Vivani R., Brunetti B.G., Colomban Ph., C. Miliani (2016) UV–Vis-NIR and microRaman spectroscopies for investigating the composition of ternary $CdS_{1-x}Se_x$ solid solutions employed as artists' pigments, *Microchemical Journal* 125, 279-289.

[68] Fornacelli C., Colomban Ph., Turbanti Memmi I. (2015) Toward a Raman/FORS discrimination between Art Nouveau and contemporary stained glasses from CdS_xSe_{1-x} nanoparticles signatures, *Journal of Raman Spectroscopy* 46, 1129-1139.

[69] Roy R. (1969) Gel route to homogeneous glass preparation. *Journal of The American Ceramic Society* 52, 344-347

[70] Sakka S., Kamiya K. (1980) Glasses from metal alcoholates, *Journal of The Non-Crystalline Solids*, 42, 403-422

[71] Snow G. (1973) Fabrication of transparent electronic PLZT ceramics by atmosphere sintering, *Journal of The American Ceramic Society* 56, 91-96

[72] Colomban Ph. (1976) Frittage de céramiques transparentes PLZT, *L'Industrie Céramique* 697, 531-535

[73] Colomban Ph. (2005) Nano/micro-structure and Property Control of Single and Multiphase Materials, in Komarneni S, Lee B (Eds) *Chemical Processing of Ceramics-Second Edition*, ch. 12, 303-339, CRC Press, Boca Raton.

[74] Boilot J.-P., Colomban Ph., Blanchard N. (1983) Formation of Superionic Gels and Glasses by Low Temperature Chemical Polymerization, *Solid State Ionics* 9/10, 639-643.

[75] Perthuis H., Colomban Ph. (1984) Well Densified NASICON-type Ceramics elaborated using Sol-Gel Process and Sintering at Low Temperatures, *Material Research Bulletin* 19[5], 621-631.

[76] Johnson Jr D.W. (1985) Sol-Gel processing of ceramic and glass, The American Ceramic Sociery Bulletin 64, 1587-1602

[77] Colomban Ph., Boilot J.-P. (1985) Polymètres inorganiques (xerogels et verres) dans les systèmes M_2O-M'O_2SiO_2-$P_2O_5X_2O_3$, *Revue de Chimie Minérale* 22, 235-255.

[78] Klein L.C. (Ed.) (1988) *Sol-Gel Technology*, NOYES Publications, Park Ridge, New-Jersey.

[79] Colomban Ph. (1996) Sol-gel route to functional and hierarchical ceramic matrix composites, Proc. ICIM'96, ECSSM'96, Lyon'96, 3rd Int. Conference on Intelligent Materials, 3-5 juin 1996, Lyon, SPIE, 2779, 813-818, Gobin P.F. & Tatibouet J.Eds.

[80] Colomban Ph., Vendange V. (1997) Sol-gel routes towards magnetic nanocomposites with tailored microwave absorption, Proc. MRS Fall Meeting, 1-6 décembre 1996, Boston, V-Nanophase and Nanocomposite Materials II, Komarnemi S., Parker J.C., Wollenberger H.J. Eds., 457, 451-462

[81] Livage J., Sanchez C. (1992) Sol-Gel Chemistry, *Journal of The Non-Crystalline Solids* 145[1-3], 11-19.

[82] Nabavi M., Doeuf S., Sanchez C., Livage J. (1990) Chemical Modification of Metal Alkoxides by Solvents – A Way to Control Sol-Gel Chemistry, *Journal of The Non-Crystalline Solids* 121[1-3], 31-34.

[83] Avnir D., Coradin T., Lev O. Livage J. (2006) Recent bio-applications of sol-gel materials, J. *Chemistry of Materials* 16[11], 200- 241.

[84] Livage J., Coradin T., Roux C. (2001) Encapsulation of biomolecules in silica gels, *Journal of Physics Condensed Matter*, 13[33], R673-R691.

[85] Vendange V., Colomban Ph. (1996) How to tailor the porous structure of alumina and aluminosilicate gels and glasses, *Journal of Materials Research* 11, 518-528

[86] Calvert P. (1992) Biomimetic Ceramic and Composites, *Material Research Society Bulletin* 17[10], 37-40.

[87] Calvert P., Rieke P. (1996) Biomimetic Mineralization in and on Polymers, *Chemistry of Materials*, 8[8], 1715–1727.

[88] Mann S. (Ed) (1996) *Biomimetic Material Chemistry*, Wiley-VCH, New York.

[89] Bionics Symposium - Living Prototypes - the key to new technology, 13–15 September 1960, Wadd Technical Report 60-600.

[90] Coineau Y., Kresling B. (1987) *Les inventions de la nature et la bionique*, coll. Muséum National d'histoire Naturelle de Paris.

[91] Coradin T., Durupthy O., Livage, J. (2002) Interactions of amino-containing peptides with sodium silicate and colloidal silica : A biomimetic approach of silicification, *Langmuir* 18[6], 2331-2336.

[92] Counio G., Esnouf S., Gacoin T., Boilot J.-P. (1996) CdS :Mn nanocrystals in transparent xerogel matrices : Synthesis and luminescence properties, *Journal of Chemical Physics* 100[51], 20021-20026.

[93] Penard A.-L., Gacoin T. Boilot, J.-P. (2007) Functionalized sol-gel coatings for optical applications, *Account Chemical Research* 40 [9], 895-902.

[94] Sanchez C., Lebeau B., Chaput F., Boilot J.-P. (2003) Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites, *Advance in Materials* 15[23], 1969-1994.

[95] Dubois A., Canva M., Brun A., Chaput F., Boilot J.-P. (1996) Photostability of dye molecules trapped in solid matrices, *Applied Optics* 35[18], 3193-3199.

[96] Chaput F., Riehl D., Levy Y., Boilot J.-P. (1993) AZO Oxide Gels For Optical Storage, *Chemistry of Materials* 5[5], 589-591.

[97] Grote D.L., Park, S.W., Zhou, M. (2001) Dynamic behavior of concrete at high strain rates and pressures : I. experimental characterization, *International Journal Impact Engineering* 25[9], 869-886.

[98] Shim B.S., Zhu J. Jan E., Critchley K., Ho S.S., Podsiadlo P., Sun K., Kotov N.A. (2009) Multiparameter Structural Optimization of Single-Walled Carbon Nanotube Composites : Toward Record Strength, Stiffness, and Toughness, *ACS NANO* 3[7], 1711-1722.

[99] Fam A., MacDougall C., Shaat A. (2009) Upgrading steel-concrete composite girders and repair of damaged steel beams using bonded CFRP laminates, *Thin-Walled Structures* 47[10], 1122-1135.

[100] Sharma, S.K., Ali, M. S.M., Goldar, D., Sikdar, P. K. (2010) Investigation of Intermediate Crack Debonding in Reinforced Concrete Beams Strengthened with Fibre Reinforced Polymer Plates, *Journal of Advanced Materials* 42[2], 17-33.

[101] McQuillan A.J., Hendra, P.J., Fleischmann M. (1975) Raman Spectroscopic Investigation of Silver Electrodes, *J. Electroannalytical Chem.* 65[2], 933-944.

[102] Van Duyne R.P. (1979) Chemical and Biological Applications of Lasers, Moore C. B. Ed., Academic Press, New York).

[103] Creighton J. A. (1980) Vibrational Properties of Absorbates, edited by R. Willis, Springer Series in Chemical Physics, Springer Verlag, Vol. 15, Berlin.

[104] Moskovits M. (2005) Surface-enhanced Raman Spectroscopy : a brief retrospective, *Journal of The Raman Spectroscopy* 36, 485.

[105] Thi M.P. (1985) Microprobe study of enhanced Raman scattering effect on WO_3/Ag thin films, *Chem. Phys. Letts.* 115[2], 130-133.

[106] Otto A. (1978) Raman spectra of CN adsorbed at a silver surface, Surface Sci. 75[2], L392-L396.

[107] Otto A., Mrozek I., Grabhorn H., Akemann W. (1992) Surface-Enhanced Raman-Scattering, *J. Phys. Condensed Matter* 4[5], 1143-1212.

[108] Otto A. (2002) What is observed in single molecule SERS, and why, *J. Raman Spectrosc.* 33[8] 593-598.

[109] Nabiev I., Chourpa I., Manfait M. (1994) Application of Raman and Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy in Medicine, *J. Raman Spectrosc.* 25[1], 13-23.

[110] Chourpa I, Lei F.H., Dubois P., Manfait M., Sockalingum G.D. (2008) Intracellular applications of analytical SERS spectroscopy and multispectral imaging, *Chem. Soc. Rev.* 37[5] 993-1000.

[111] Xue X., Ruan W., Yang L., Ji W., Xie Y., Chen L., Song W., Zhao B., Lombardi J.R. (2012) Surface-enhanced Raman scattering of molecules adsorbed on Co-doped ZnO nanoparticles, *J. Raman Spectrosc.* 43[1], 61-54.

[112] Akbarian F., Dunn B.S., Zink J.I. (1996) Porous sol-gel silicates containing gold particles as matrices for surface-enhanced Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 27[10], 775-783.

[113] Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perleman L.T, Itzkan I., Dasari R., Feld M.S. (1997) Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) *Phys. Rev. Letts* 78[9], 1667-1670.

[114] Campion A., Kambhampat P. (1998).Surface Enhanced Raman Scattering, *Chem. Soc. Rev.* 27[4], 241-250

[115] Haynes C.L., Van Duyne R.P. (2003) Plasmon-sampled surface-enhanced Raman excitation spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 107[30], 7426-7433.

[116] McFarland A.D., Young M.A., Dieringer J.A., Van Duyne R.P. (2005) Wavelength-scanned surface-enhanced Raman excitation spectroscopy, *J. Phys.Chem. B* 109[22], 11279-11285.

[117] Dieringer J.A., McFarland A.D., Shah N.C., Stuart D.A., Whitney A.V., Yonzon C.R., Young M.A., Zhang X.Y., Van Duyne R.P. (2006) Surface enhanced Raman spectroscopy : new materials, concepts, characterization tools, and applications, *Faraday Discussion* 132, 9-26.

[118] Barringer E.A., Jubb E.A., Fegley B, Pober P.L., Bowen H.K. (1984) *Processing Monosized Powders, in UItrastructure Processing of Ceramics, Glasses and* Composites. Wiley, New York, 315-320.

[119] Ogihara T., Mizutani N, Kato M. (1987) Processing of Monodispersed ZrO_2 Powders, *Ceramics Int.*, 131, 35-40.

[120] Matijevic E. (1993) Preparation and properties of uniform size colloids, *Chem. Mater.* 5[4] 412-426.

[121] Matijevic E (1981) Monodispersed metal (hydrous) oxides – A fascinating field of colloid science, *Acc. Chem. Res.* 14[1] 22-29.

[122] Matijevic E. (1986) Monodispersed colloids – Art and Science, *Langmuir* 2[1], 12-20.

[123] Pileni M.P. (1997) Nanosized particles made in colloidal assemblies, Langmuir 13[13] 3266-3276.

[124] Pileni M.P. (2001) Nanocrystal self-assemblies : Fabrication and collective properties, *J. Phys.Chem. B* 105[17], 3358-3371.

[125] Pileni M.P. (1993) Reverse micelles as microreactors, *J. Phys.Chem.* 97[27], 6961-6973.

[126] Cazacu A., Larosa C., Beaunier P., Laurent G., Nanni P., Mitoseriu L., Lisiecki I. (2014) Self-Organization and/or Nanocrystallinity of Co Nanocrystals Effects on the Oxidation Process Using High-Energy Electron Beam, *Adv. Funct. Mater.* 24[1], 164-170.

[127] Pileni M.P. (2001) Magnetic fluids : Fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals, *Adv. Funct. Mater.* 11[5], 323-336.

[128] Costanzo S., Simon G., Richardi J., Colomban Ph., Lisiecki I. (2016) Solvent effect on cobalt nanocrystal synthesis – A facile strategy to control the size of Co nanocrystals, *J. Phys. Chem. C* 120, 22054-22061.

[129] Haynes C.L., Van Duyne R.P. (2001) Nanosphere lithography : A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics, *J. Phys. Chem. B* 105[24], 5599-5611.

[130] Rosenkrantz E., Arnon S. (20014) Tunable electro-optic filter based on metal-ferroelectric nanocomposite for VLC, *Optics Lett.* 39[16] 4954-4957.

[131] Bahramipanah, M., Abrishamian M.S., Mirtaheri S.A., Liu J.-M. (2014) Ultracompact plasmonic loop-stub notch filter and sensor, *Sensors & Actuators B-Chemical* 194, 311-318.

[132] Petoukhoff C.E. ; Shen Z. Q., Jain M., Chang A.M., O'Carroll D. M., (2015) Plasmonic electrodes for bulk-heterojunction organic photovoltaics : a review, *Photonics for Energy* 5, 057002.

[133] Suresh S., Arivuoli D. (2012) Nanomaterials for Nonlinear Optical (NLO) Applications : A review, *Reviews in Advanced Material Science* 30[3], 243-253.

[134] Stepanov A.L. (2005) Ion synthesis of copper nanoparticles in sapphire and their modification by high-power excimer laser pulses : A review, *Technical Physics* 50[3]3, 285-297.

[135] Zhong Y., Malagari S. D., Hamilton, T., Wasserman, D. (2015) Review of mid-infrared plasmonic materials, *Journal of Nanophotonics* 9, 093791.

[136] Soares P. I. P., Ferreira, I.l M. M., Igreja, R. A. G. B. N., Novo C. M. M., Borges J. P. M. R. (2012) Application of Hyperthermia for Cancer Treatment : Recent Patents Review, *Recent Patents on Anti-Cancer Discovery* 7[1], 64-73.

[137] Yadollahpour A., Hosseini, S. A. (2016) Magnetic nanoparticle based hyperthermia : A review of the physiochemical properties and synthesis methods, *International Journal of Pharmaceutical Research and Allied Sciences* 5[2], 242-246.

[138] Bhakta S. A. ; Evans E. ; Benavidez T. E., Garcia, Carlos D. (2015) Protein adsorption onto nanomaterials for the development of biosensors and analytical devices. A review, *Analytica Chimica Acta* 872, 7-25. Dziegiel N. (2016) Nanoparticules as a Tool for Transfection and Trangenesis – A Review, *Annals of Animal Science* 16[1], 53-64.

[139] Caygill R. L., Blair G. E., Millner P. A. (2010) A review on viral biosensors to detect human pathogens, *Analytica Chimica Acta* 681[1-2], 8-15

[140] Li M., Gou H., Al-Ogaidi I., Wu N.Q. (2013) Nanostructured Sensors for Detection of Heavy Metals : A Review, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1[7], 713-723.

[114] Mairhofer J., Roppert K., Ertl, P. (2009) Microfluidic Systems for Pathogen Sensing : A Review, *Sensors*, 9[6], 4804-4823.

[142] Sugarawa Y., Ishizaka T., Morita S. (1990) Simultaneous Imaging of a Graphite Surface with Atomic Force Scanning Tunnelking Microscope (AFM STM) *Jpn J. Appl. Phys. Part* 1 29[8], 1539-1543.

[143] Barrett R.C., Quate C.F. (1991) High Speed Large Scale Imaging with the Atomic Force Microscope, *J. Vacuum Sci. & Techn. B* 9[2] 302-306.

[144] Wurster R., Ocker B. (1993) Investigation of nanoparticles by Atomic and Lateral Force Microscope, Scanning 15[3] 130-135.

[145] Ando T., Kodera N., Takai E., Maruyama D., Saito K., Toda A. (2001) A high-speed atomic force microscope for studying biological macromolecules, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 98[22] 12468-12472.

[146] Xie S.S., Li N., Zhang Z.B., Liu W., Wang G., Qian S.F., Fu C.S. (1995) Microscope Studies of the Morphology and Structure of Carbon nanotubes, *J. Mater. Sci.* 30[9] 2291-2295.