

严俊,胡丹静,黄雪冰,等.应用FTIR-SEM研究一类合成欧泊的微结构及其变彩成因机制[J].岩矿测试,2017,36(1):59~65.

YAN Jun, HU Dan-jing, HUANG Xue-bing, et al. Investigation of the Microstructure and Play of Color Mechanism of a Synthetic Opal by FTIR-SEM[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 59~65.【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2017.01.009】

## 应用FTIR-SEM研究一类合成欧泊的微结构及其变彩成因机制

严俊<sup>1</sup>,胡丹静<sup>1</sup>,黄雪冰<sup>1</sup>,彭秋瑾<sup>1</sup>,刘晋华<sup>1</sup>,张旭<sup>1</sup>,张俭<sup>2\*</sup>

(1. 浙江省质量检测科学研究院,浙江 杭州 310013;

2. 浙江工业大学材料科学与工程学院,浙江 杭州 310014)

**摘要:** 近些年来,相关人工合成欧泊的研究工作主要聚焦于天然与合成欧泊的鉴别与筛选,而相关合成欧泊的微结构、变彩机制及其中水的赋存状态的深入研究鲜见报道。本文通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、场发射扫描电镜(FE-SEM)对一类合成欧泊的微结构、结构缺陷进行较系统的研究。同时,结合对样品的热处理就该合成欧泊体色、变彩机制及其中水的赋存状态作了初步探讨。结果表明:该样品的红外光谱中,在约2900 cm<sup>-1</sup>、1737 cm<sup>-1</sup>处出现合成欧泊特征吸收,且在4000~6000 cm<sup>-1</sup>波段,合成欧泊相比天然欧泊的吸收峰更为复杂。合成欧泊的颜色由体色与变彩两者共同构成,该体色与存在于其微结构中准球状、粒径约205 nm的二氧化硅颗粒的间隙填充物直接关联,且在热处理条件下随着间隙物的析出而渐退。同时,该类合成欧泊的变彩归因于结构致色并由其内部SiO<sub>2</sub>颗粒周期性排列而构成的三维的光子带隙结构所致。此外,在欧泊的微观结构发生重构前,变彩所呈现的颜色主要由准球状二氧化硅颗粒粒径与间隙填充物决定。

**关键词:** 合成欧泊;体色;微结构;变彩成因机制;傅里叶变换红外光谱;场发射扫描电镜

中图分类号:P619.281; P575.4; P575.2

文献标识码:A

欧泊,是一种盛产于澳大利亚的二氧化硅质的天然宝石<sup>[1]</sup>,或称其为宝石级的蛋白石。因其在不同的观察角度下呈现迥异的色彩即变彩特征,其绚烂、瑰丽的变彩特征深受广大珠宝爱好者的喜爱。与此同时,欧泊作为一类天然的三维光子带隙(photonic band gap)结构材料,一直是光电功能材料研究学者热衷的经典研究对象。近些年来,人们对欧泊的研究工作主要表现在三个方面:首先,前人分别就天然欧泊主体组成矿物的物相即二氧化硅的晶型归属、地质条件下随着环境的改变欧泊物相随之转变的规律、欧泊内部微观结构特征及其相应的体色、变彩机制等进行了较系统的论述,上述工作是相关欧泊研究的核心与焦点课题;其次,基于欧泊的天然光子带隙结构特征,设计合理的参数、合成路线与工艺仿生制备具有紫外-可见光波段的类欧泊或反

欧泊三维光子带隙材料已成为近些年来材料研究学者热衷的研究课题之一<sup>[2~3]</sup>。此外,自1974年法国吉尔森(Gilson)公司首次开发人工合成欧泊工艺以来,较多合成欧泊制品也随之不断流入珠宝流通市场并冒以天然欧泊予以销售<sup>[4~5]</sup>,此举严重挫伤了消费者的购买信心,因此合成欧泊的鉴别筛选便成为相关欧泊的又一研究课题。

然而截至目前,就上述欧泊或反欧泊结构材料的合成制备而言,合成欧泊的研究主要聚焦在其微观结构所形成的光子禁带、呈色机理及利用近红外光谱对合成与天然欧泊的鉴别区分等领域,但是相关其微观结构形貌、二氧化硅的颗粒形态、组织结构缺陷等较深入的论述却较少报道。同时,合成欧泊在中红外区间的特征吸收,特别是相关吸收峰的归属研究也较少报道。尤其是针对某一类合成欧泊的

收稿日期:2016-08-17;修回日期:2017-01-17;接受日期:2017-01-18

基金资助:国家自然科学基金资助项目(21506187);浙江省质量监督系统科研计划项目(20130207)

作者简介:严俊,博士,高级工程师,从事矿物功能材料与宝玉石材料研究。E-mail:yanj\_zjut@163.com。

通讯作者:张俭,硕士,助理研究员,主要从事无机矿物功能材料研究。

呈色、合成欧泊的体色与变彩具体的形成机理、体色与变彩成因与哪些因素直接关联至今尚存在较大的争议。在本工作中,运用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和场发射扫描电镜(FE-SEM)就一类典型的彩色合成欧泊的颜色,即体色与变彩的形成机制、变彩的具体呈色与其微观结构的具体关联性进行较系统的探究。此外,就不同热处理条件下欧泊的体色与变彩的改变机制进行了初步论述。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

合成欧泊源自网购平台,试验样品编号Syn-001。为研究热处理强度对其体色与变彩的影响机制,样品Syn-001经机械破碎后分成若干小块,上述各小块试样分别置于马弗炉中并分别在200℃、400℃、600℃、800℃、1200℃下恒温热处理2 h,随后自然冷却。干燥保存以备进行光学特征及微结构形貌观察。红外光谱压片测试用粉体经不锈钢刀片刮取,以备测试。为便于对比分析,工作中以具有明显变彩特征的天然欧泊GGC-001、GGC-002为参比样品。

### 1.2 测试仪器与测试条件

#### 1.2.1 傅里叶变换红外光谱分析

进行合成欧泊样品的鉴别筛选及相关欧泊晶格振动的研究,并以红外光谱吸收峰位的归属特征作为合成欧泊或欧泊中无机组分物相分类的依据。测试仪器型号为德国Bruker公司的Tensor 27型光谱仪。测量条件:扫面范围为10000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率为±4 cm<sup>-1</sup>,背景与样品扫描次数各32次。中红外区(4000~400 cm<sup>-1</sup>)测试采用KBr压片法,待测粉体与KBr的质量比约1:200,压片测试。近红外区(10000~4000 cm<sup>-1</sup>)测试采用直接透射法。

#### 1.2.2 荧光与变彩特征分析

观察样品的体色与变彩特征,研究其体色与变彩现象在随热处理温度升高的同时两者的改变机制。测试仪器型号为南京宝光Motic GM140光学显微镜与英国戴比尔斯(Debeers)的DiamondView<sup>TM</sup>钻石观察仪。测量条件:背景光源为紫外光或可见光。

#### 1.2.3 扫描电镜分析

样品微观结构形貌分析的目的是研究样品的变彩形成机制及其微结构特征。测试仪器型号为日本Hitachi公司FE-SEM S-4700型场发射扫描电镜。测量条件:测试样品表面经镀铂金处理,加速电压为15 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成欧泊的体色及其变彩特征

图1a为合成欧泊Syn-001碎裂样品中一小块试样的光学显微照片。在钻石观察仪中,图1c中可见该样品呈现的颜色为黄绿色,以垂直于x、y轴组成的平面即垂直于样品的上表面的直线为转动轴,如图1c中的白色虚线。随着转动角度的逐渐增大,样品表面黄绿色区域的面积变小且黄色调的强度也随之降低,分别如图1d、e和f所示。与此同时,样品Syn-001的背景色为蓝色,且该试样在转动的整个过程中,蓝色始终是该小块试样的背景色,即试样的体色为蓝色。

### 2.2 欧泊中红外与近红外吸收光谱分析

欧泊为宝石级的蛋白石(Opal),化学式为SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O。基于对蛋白石粉晶衍射物相的分析,前人一直沿用Jones等<sup>[6-7]</sup>提出的分类规则,即:Opal-C(Cristobalite,方石英)、Opal-CT(α-方石英与α-磷石英的混合相)与Opal-A(即无定形SiO<sub>2</sub>)<sup>[8-9]</sup>。随后,据Opal-A型蛋白石具体的微观结构进一步细分为Opal-AG(Amorphous-Gel)与Opal-AN(Amorphous-Network)。Opal-AG具有

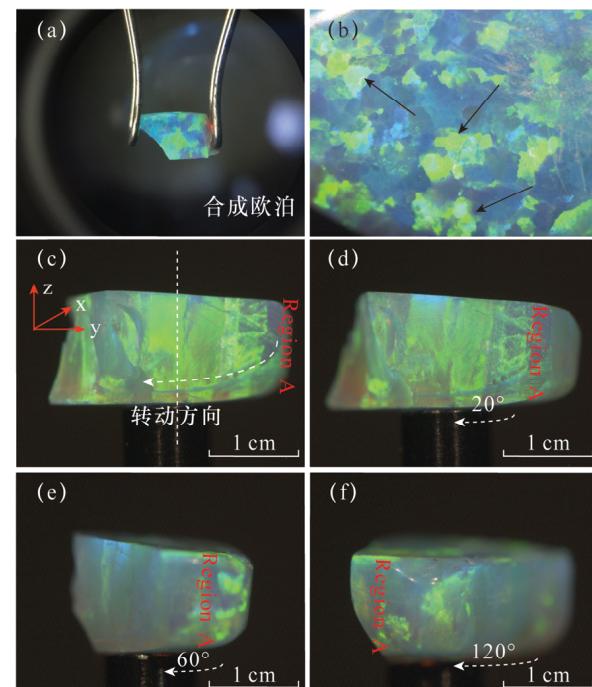


图1 样品Syn-001光学显微照片(a, b)及其在钻石观察仪下的变彩照片(c~f)

Fig. 1 The optical images of Syn-001 and its optical characteristics with play of color viewed under DiamondView<sup>TM</sup> instrument

似胶状结构,是由等大的  $\text{SiO}_2$  球体规则排列结构,在低角度产生 X 光散射,Opal-AN 具有似玻璃的网状结构,不出现低角度 X 光散射。

在蛋白石的中红外光谱中,约  $3500\text{ cm}^{-1}$  与  $2000\sim1800\text{ cm}^{-1}$  处的吸收为—OH 的伸缩振动, $1637\text{ cm}^{-1}$  处吸收归属为 H—O—H 的弯曲振动<sup>[10]</sup>。而在  $1400\sim400\text{ cm}^{-1}$  区间,Opal-CT 与 Opal-A 在约  $1100\text{ cm}^{-1}$ 、 $790\text{ cm}^{-1}$  与  $470\text{ cm}^{-1}$  处皆存在特征吸收, $620\text{ cm}^{-1}$  处的吸收应归属为方石英相(Cristobalite)的特征吸收<sup>[7,11]</sup>,且上述各吸收都与硅酸盐中硅氧四面体结构的晶格振动吸收有关,如  $1100\text{ cm}^{-1}$ 、 $790\text{ cm}^{-1}$  分别归属于 Si—O—Si 的反对称与对称伸缩振动<sup>[12]</sup>。但对于不同类型的蛋白石而言,某处具体的吸收峰位仍存在一定的频率位移,如 Opal-A 在  $790\text{ cm}^{-1}$  附近处吸收频率( $796\sim800\text{ cm}^{-1}$ )较高于 Opal-CT ( $788\sim792\text{ cm}^{-1}$ )。

对比天然欧泊与合成欧泊的红外谱图可以发现:首先,鉴于天然欧泊与该合成欧泊的红外谱图中均未见  $620\text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收,因此,该合成欧泊与天然欧泊均为非 Opal-C 型蛋白石,上述结论与前人对宝石级蛋白石的类型或具有变彩效应的蛋白石的物相定性吻合<sup>[7]</sup>。在此需指出的是,前人将欧泊定性为具有变彩效应且为非 Opal-C 型的蛋白石,但是在前期的工作中发现同样具有变彩效应的 Opal-C 型的蛋白石,因此相关欧泊的定性有待进一步商榷<sup>[13]</sup>。工作中的合成欧泊样品具体归属为 Opal-A 或 Opal-CT 仍有待采用 X 射线粉晶衍射(XRD)等检测技术开展进一步分析。其次,在合成欧泊 Syn-001 的红外光谱中存在归属于 C—H<sub>x</sub>( $x=2,3$ ) 的  $2952\text{ cm}^{-1}$ 、 $2866\text{ cm}^{-1}$  处的吸收,上述特征吸收可能归属为在合成欧泊过程中未反应的 TEOS(正硅酸乙酯)<sup>[5]</sup>吸收所致。与此同时,该合成欧泊样品的红外谱图在约  $1739\text{ cm}^{-1}$  处存在较强的且尖锐的吸收峰位,该吸收与前人对一类彩色合成欧泊在该处同样存在特征吸收的报道一致<sup>[5]</sup>。据文献报道,该处的吸收应与未反应的脂类物质的羰基( C=O )存在关联,且上述  $1739\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰位同样出现在某些充填绿松石等处理宝石中<sup>[14]</sup>。

可见,部分合成欧泊在其相应的中红外波段同样具有重要鉴定意义的指纹特征吸收。再次,天然欧泊在  $5500\sim4000\text{ cm}^{-1}$  区间,仅在约  $5161\text{ cm}^{-1}$  处出现较宽的吸收带。相比于天然欧泊而言,合成欧泊则在  $5273\text{ cm}^{-1}$ 、 $5026\text{ cm}^{-1}$ 、 $4264\text{ cm}^{-1}$  与  $4169\text{ cm}^{-1}$  等处存在较尖锐的吸收,上述合成欧泊在该区

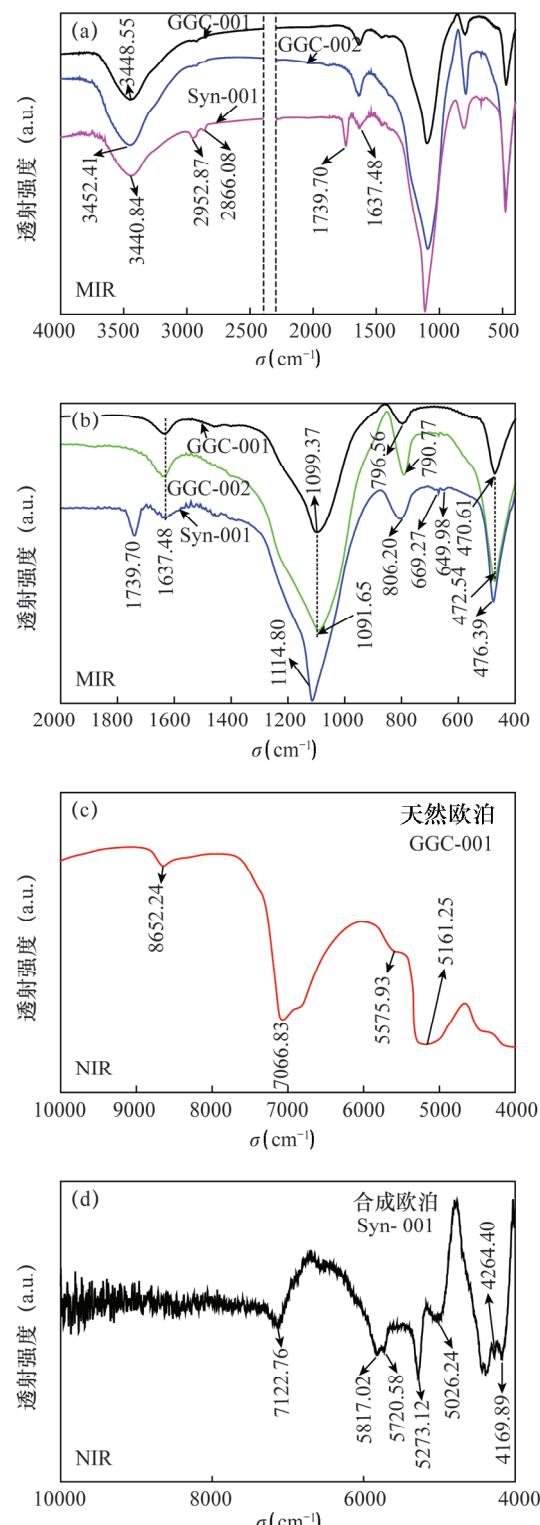


图 2 天然欧泊(GGC-001, GGC-002)与合成欧泊(Syn-001)的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of natural opals (GGC-001, GGC-002) and synthetic opal (Syn-001)

域存在较复杂的合频振动特征亦出现在前人的文献报道中<sup>[15~16]</sup>。

### 2.3 合成欧泊微结构的扫描电镜观察

合成欧泊 Syn - 001 样品的结构形貌特征如图 3 所示,由图 3a、b 可见无机相  $\text{SiO}_2$  小球呈现清晰的颗粒点阵排列。在图 3a 中,  $\text{SiO}_2$  小球颗粒排列似规则的梯田状,同时在图中可见上述颗粒呈现在六角密排面(111)上,即垂直于欧泊晶体生长面上构成较规则的六方格子的点阵构型,见图 3b 右上插图红色的六边形所示。

此外,在图 3e、f 中可见单一的板片层(见图 3g 结构示意图  $x$  轴与  $z$  轴所形成的面)由粒径大小较为一致的准球状  $\text{SiO}_2$  颗粒组成的典型的六方格子构型,上述特征与前人文献报道相似<sup>[9,16]</sup>,且其中部分区域存在四方格子构型,见图 3e 红色方形所示。就上述准球状的颗粒排列定向而言,单一板片层中的绝大部分颗粒定向呈现一致性,如图 3b 所示。但是在某些局部区域亦可见球状颗粒的定向方向呈现一定的夹角,如图 3c 与图 3d 所示。基于上述二氧化硅颗粒并不单一地呈现六方密排及趋于一致的定向,本研究认为上述结构缺陷应是合成欧泊在制备过程中环境因素的改变所致。此外,从单一片层中

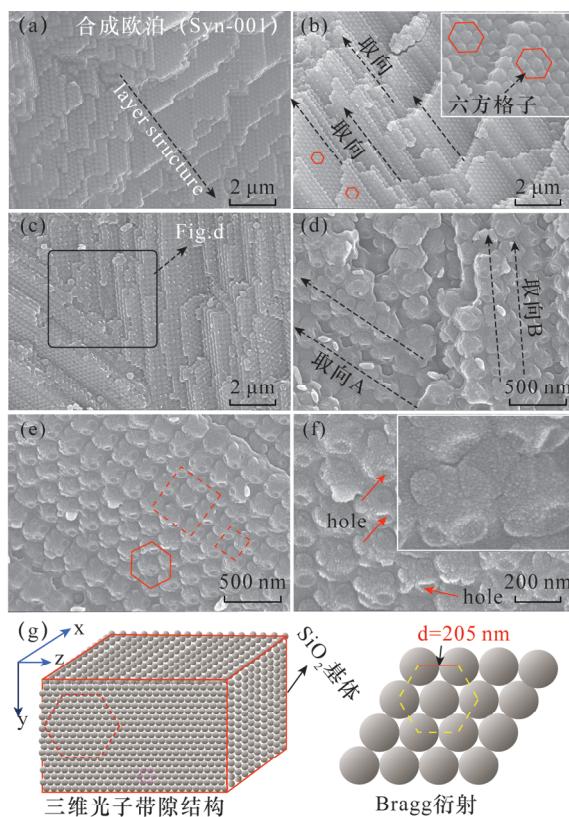


图 3 合成欧泊(Syn - 001)表面结构的 SEM 照片

Fig. 3 Typical SEM micrographs of the surface microstructure of synthetic opal (Syn - 001)

的  $\text{SiO}_2$  颗粒的放大照片(图 3e)可见,粒径约为 205 nm 的  $\text{SiO}_2$  颗粒并非呈完美的球状,且准球状颗粒表面存在明显的孔洞,如图 3f 中的红色箭头所示。进一步观察可见  $\text{SiO}_2$  颗粒的表面由二级的纳米颗粒组成,如图 3f 中右上角的插图所示。

### 2.4 合成欧泊的体色及伴色形成机制分析

#### 2.4.1 热处理条件下合成欧泊的物相变化特征

图 4 为合成欧泊在不同热处理条件下对应的红外谱图的变化特征。由图可见,样品经 800°C 恒温 2 h 后,相比于原样的物相形态并无明显改变,但随着热处理温度的升高即在经 1000°C 恒温 2 h 后,其物相中明显存在方石英相所具有的 620 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收<sup>[6,11]</sup>。上述合成欧泊在热处理条件下物相的变化特征与在地质条件下无定形的蛋白石向石英相的转变规律完全一致,即相变过程为: Opal - A → Opal - CT → Opal - C → 石英。

与此同时,从图 4 中不同热处理条件下样品的红外光谱的改变可以发现,随着热处理温度的升高,分别归属为  $\text{CH}_x$  ( $x = 2, 3$ ) 的 2952 cm<sup>-1</sup> 与 2866 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰及归属  $\text{C}=\text{O}$  的 1739 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收在 400°C 下恒温 2 h 后已完全消失。更为有趣的是,试样经 1000°C 恒温处理 2 h 后,分别归属与  $-\text{OH}$  伸缩振动的 3500、1800 ~ 2000 cm<sup>-1</sup> 吸收及归属  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  弯曲振动的 1637 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰位仍清晰存在。由于蛋白石( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )中的水应归属为吸附水与结构水,且矿物中的结构水一般在 1000°C 热处理下基本析出,该特征与本工作中合成欧泊中的水经 1000°C 下恒温 2 h 后仍然存在归属与  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  弯曲振动的 1637 cm<sup>-1</sup> 处的吸收的结论存在明显差异。鉴于此,相关蛋白石中水的赋存状态尚待进一步深入研究。

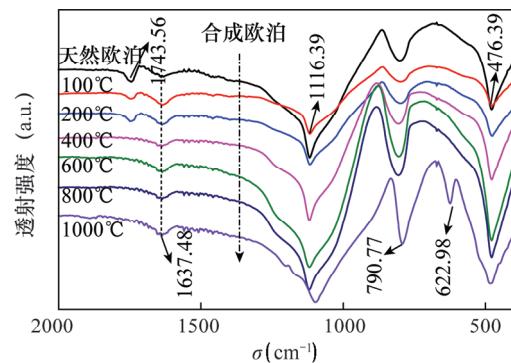


图 4 不同温度热处理条件下合成欧泊的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of synthetic opals after heated under various temperature

### 2.4.2 热处理后合成欧泊的体色与颜色变化特征

合成欧泊在不同温度热处理下,其体色与变彩的改变特征如图5所示。从图5a可见,样品经200℃下处理2 h后,其体色呈现为淡蓝色,并呈现出黄绿色的伴色,且此时小颗粒样品中已基本不存在吸附水,而样品经400℃下恒温2 h处理后,相比于图5a中试样的体色即蓝色已基本消失,并呈现为白色(图中试样的颜色因观察环境光源的影响而有所改变)。值得注意的是,前人曾将秘鲁蓝色欧泊的体色即蓝色的形成机制归因于其中的 $[Cu^{2+}(H_2O)_4]^{2+}$ 水合离子所致<sup>[17]</sup>,且因上述水合离子不稳定,随着热处理温度的升高,蓝色欧泊的颜色最终转变灰绿色-灰黑色,可见该文献中蓝色欧泊表现上体色的改变与本文所研究的合成欧泊的颜色改变特征迥异,因此本研究认为将欧泊体色的蓝色直接归因于 $Cu^{2+}$ 水合离子的致色仍有待进一步商榷。基于本文样品在热处理后其体色的改变特征,且试样在400℃下恒温2 h后其微观结构即三维的光子带隙结构未发生改变,因此试样的体色应与该温度下析出的物质存在直接的关联。同时需指出的是,鉴于合成欧泊制备原料的差异性,上述析出的物质不应仅仅局限于其中的吸附水。

此外,在钻石观察仪下分别对经600℃恒温2 h与800℃恒温2 h后的样品观察可见,样品表面的变彩特征仍极为明晰,且主体的变彩呈色为蓝色,见图5d中虚线方框及椭圆区域。基于样品Syn-001的扫描电镜观察结果可知,欧泊的变彩效应源自其内部大小较一致的 $SiO_2$ 球体在三维空间上呈周期性的点阵排列所形成的面心立方(FCC)结构,即三维

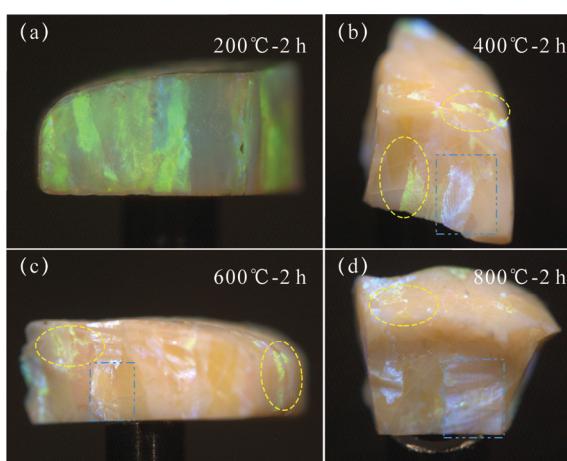


图5 不同温度热处理条件下合成欧泊的光学照片

Fig. 5 Optical images of synthetic opals after heated under various temperature

的光子带隙结构,该结构所形成的光子禁带即其反射波长<sup>[18]</sup>。据修正后的布拉格(Bragg)公式:

$$\lambda = 2d_{111} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta} \quad (1)$$

计算式(1)中: $d_{111} = 0.816d$ ,其中 $d$ 为两相邻的二氧化硅球的中心间距; $\theta$ 为光的入射角,本工作中取光线垂直入射,即入射角 $\theta = 0$ 。其中 $n_{\text{eff}}$ 为有效折射率,且:

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_a^2 f_0 + n_b^2 (1 - f_0)} \quad (2)$$

计算式(2)中, $n_a$ 为 $SiO_2$ 球的折射率, $n_a = 1.460$ <sup>[4]</sup>; $n_b$ 为球体之间间隙所填充的物质的介电常数。本工作中以空气作为间隙的填充物且 $n_b = 1$ 。 $f_0$ 为实心 $SiO_2$ 颗粒在面心立方体结构中的体积占比,据Gadzhiev等<sup>[19]</sup>提出欧泊结构中 $f_0$ 的最小取值为0.749,上计算式中以 $f_0 = 0.800$ 计算<sup>[18]</sup>,据此可知 $n_{\text{eff}} = 1.380$ ,当其三维结构中的空隙主要被空气占据时,将有效折射率 $n_{\text{eff}} = 1.380$ 代入式(1)中,可知反射主波长位于461 nm,属于可见光的蓝色波段。上述计算结果与合成欧泊在400℃下恒温2 h后及更强的热处理强度下的样品变彩的颜色极为吻合。相比之下,合成欧泊在经400℃及以下温度热处理前,其结构中因存在间隙物质(水等其他填充物),必然使得合成欧泊的有效折射系数增大,进而使得反射主波长出现红移,即合成欧泊的反射主波长向黄绿色波段发生频移,上述机理正是图5a中样品呈现黄绿色变彩的原因所在。

### 3 结论

本研究在一定程度上丰富了人们对天然欧泊、合成欧泊的宝石学及矿物学特征的认识,为仿生制备合成特异性光学功能材料提供理论模板与设计思路。研究表明,该类具有变彩效应的合成欧泊在其红外谱图中无 $620\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收,即为非Opal-C型蛋白石,此结论与前人的研究结果吻合,但其具体归属为Opal-A或Opal-CT仍有待进一步分析。在近红外光谱的 $5500\text{ }\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 区间,相比于天然欧泊而言,合成欧泊的吸收特征较天然欧泊的吸收峰位复杂,且在谱图的 $5273\text{ cm}^{-1}$ 、 $5026\text{ cm}^{-1}$ 、 $4264\text{ cm}^{-1}$ 与 $4169\text{ cm}^{-1}$ 处存在合成欧泊的指纹特征吸收。

合成欧泊的颜色即由体色(body color)与变彩(play of color)共同构成。其中的体色与其结构间隙中的水或其他间隙物质有关,且欧泊随着吸附水、

结构水或间隙物质的析出其体色也随之逐渐消退,但是相关其组成中的水的赋存状态及水、结构间隙中的物质与二氧化硅主体基材间的致色关联机制极有必要进一步深究。同时,欧洲的变彩效应由其结构中的准球状的 $\text{SiO}_2$ 颗粒形成的三维光子带隙结构所致,且变彩所呈现的具体颜色(波长)与其结构中准 $\text{SiO}_2$ 小球颗粒的粒径大小、小球颗粒在该结构中的空间体积占比及间隙填充物质共同决定。

#### 4 参考文献

- [1] Sanders J V. Microstructure and crystallinity of gem opals [J]. American Mineralogist, 1975, 60: 749–757.
- [2] Gajiew G M, Golubev V G, Kurdyukov D A, et al. Bragg reflection spectroscopy of opal-like photonic crystals [J]. Physical Review B, 2005, 72(20): 5115(1–9).
- [3] Cui N D, Liang J Q, Liang Z Z, et al. Influence of particle's deformation on the optical properties of silica photonic crystals [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2011, 32(6): 542–547.
- [4] Choudhary G, Bhandari R. A new type of synthetic fire opal: Mexifire [J]. Gems & Gemology, 2008, 44(3): 228–233.
- [5] Hernández-Ortiz M, Hernández-Padrón G, Bernal R, et al. Nanocrystal mimetic opals: Synthesis and comparative characterization vs. natural stones [J]. International Journal of Basic and Applied Sciences, 2015, 4(2): 238–243.
- [6] Jones J B, Segnit E R. Nomenclature and the structure of natural disordered (Opaline) silica [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1975, 51(3): 231–234.
- [7] Jones J B, Segnit E R. The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases [J]. Australian Journal of Earth Science, 2007, 18(1): 57–68.
- [8] Li D, Bancroft G M, Kasrai M, et al. X-ray absorption spectroscopy of silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) polymorphs: The structural characterization of opal [J]. American Mineralogist, 1994, 79: 622–632.
- [9] Gaillou E, Fritsch E, Aguilar-Reyes B, et al. Common gem opal: An investigation of micro- to nano-structure [J]. American Mineralogist, 2008, 93(11–12): 1865–1873.
- [10] Eckert J, Gourdon O, Jacob D E, et al. Ordering of water in opals with different microstructures [J]. European Journal of Mineralogy, 2015, 27(2): 203–213.
- [11] Wilson M J. The structure of opal-CT revised [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2014, 405(1): 68–75.
- [12] Adamo I, Chisoli C, Caucia F. A contribution to the study of FTIR spectra of opals [J]. Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen, 2010, 187(1): 63–68.
- [13] 严俊, 胡仙超, 方飚, 等. 应用 XRF-SEM-XRD-FTIR 等分析测试技术研究丽水蓝色类欧泊(蛋白石)的矿物学与光学特征 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 795–801.  
Yan J, Hu X C, Fang B, et al. Study on the mineralogical and optical characteristics of blue opal from Lishui investigated by XRF-SEM-XRD-FTIR [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(6): 795–801.
- [14] 薛秦芳. 天然欧泊、合成欧泊、塑料欧泊的鉴别研究 [J]. 宝石和宝石学杂志, 1999, 1(2): 49–52.  
Xue Q F. Identification of natural, synthetic and plastic simulated opals [J]. Journal of Gems and Gemmology, 1999, 1(2): 49–52.
- [15] 陈全莉, 亓利剑, 张琰. 绿松石及其处理品与仿制品的红外吸收光谱表征 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2006, 8(1): 9–11.  
Chen Q L, Qi L J, Zhang Y. IR absorption spectrum representation of turquoise, treated turquoise and imitation [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2006, 8(1): 9–11.
- [16] 亓利剑, 黄艺兰, 殷科. 俄罗斯人工欧泊的特征及其变彩效应 [J]. 宝石与宝石学杂志, 2006, 8(3): 10–15.  
Qi L J, Huang Y L, Yin K. Gemmological characteristics and play of colour effect of artificial opals from Russia [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2006, 8(3): 10–15.
- [17] 亓利剑, 杨梅珍, 胡永兵, 等. 秘鲁蓝欧泊 [J]. 宝石与宝石学杂志, 2001, 3(3): 13–16.  
Qi L J, Yang M Z, Hu Y B, et al. Blue opal from Peru [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2001, 3(3): 13–16.
- [18] 李明海, 马懿, 徐岭, 等. 二氧化硅人工蛋白石晶体的制备及其结构性质研究 [J]. 物理学报, 2003, 52(5): 1302–1306.  
Li M H, Ma Y, Xu L, et al. Formation and structure of artificial opal based on the colloidal silica sphere [J]. Acta Physica Sinica, 2003, 52(5): 1302–1306.
- [19] Gadzhiev G M, Golubev V G, Kurdyukov D A, et al. Characterization of photonic crystal based on opal-semiconductor composites by Bragg reflection spectroscopy [J]. Semiconductors, 2005, 39(12): 1374–1380.

# Investigation of the Microstructure and Play of Color Mechanism of a Synthetic Opal by FTIR-SEM

YAN Jun<sup>1</sup>, HU Dan-jing<sup>1</sup>, HUANG Xue-bing<sup>1</sup>, PENG Qiu-jin<sup>1</sup>, LIU Jin-hua<sup>1</sup>, ZHANG Xu<sup>1</sup>, ZHANG Jian<sup>2\*</sup>

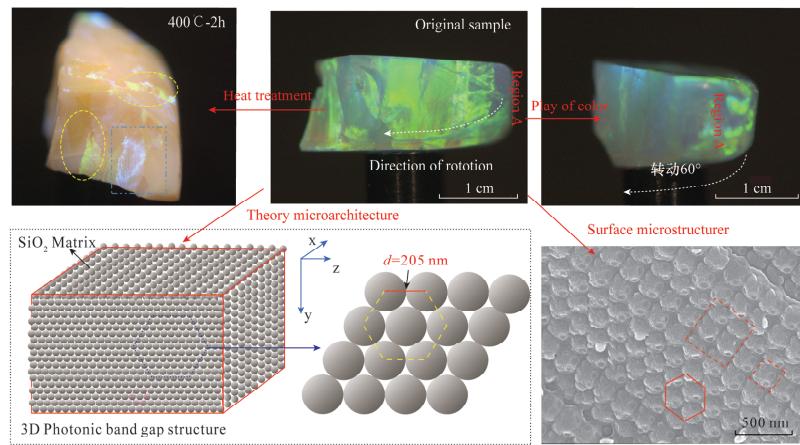
(1. Zhejiang Institute of Quality Inspection Science, Hangzhou 310013, China;

2. College of Material Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

## Highlights:

- The synthetic opal is mainly made of some quasi-spherical  $\text{SiO}_2$  particles with 205 nm in diameter.
- The color of synthetic opal consists of body color and play-of-color.
- The body color has a direct association with the substances filled in the pores among these  $\text{SiO}_2$  particles, and it is gradually disappearing as the substances escaping from the pores.
- The play-of-color of synthetic opal originates from three dimensional photonic band gap structure, which is made up of periodicity-arranged  $\text{SiO}_2$  particles.

**Abstract:** In recent years considerable research has been focused on distinguishing natural from synthetic opals. However, with regard to synthetic opals, less attention has been paid to investigate their microstructure, the formation mechanism of play of color and the form of water content. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) combined with Field Emission-Scanning Electron Microscopy



(FE-SEM) were used to systematically investigate the microstructure of a synthetic opal. With the help of heat treatment, the formation mechanism of body color, play of color and the occurrence state of water have been preliminarily studied. Results show that the synthetic opal had typical absorption peaks at  $2900 \text{ cm}^{-1}$  and  $1737 \text{ cm}^{-1}$  in FTIR Spectroscopy. The absorption peaks of synthetic opal were more complex than those of natural opal between  $6000 \text{ cm}^{-1}$  and  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (in Fig. 2). The color of synthetic opal consists of body color and play of color. The body color has a direct association with the substances filling in the pores among these quasi-spherical  $\text{SiO}_2$  particles with a diameter of 205 nm, and it gradually disappeared as the substances escaped from the pores (in Fig. 5). The play-of-color of synthetic opal originated from three dimensional photonic band gap structures, which consisted of periodicity-arranged  $\text{SiO}_2$  particles. In addition, before the micro-architecture made by  $\text{SiO}_2$  particles was broken, the main color depended on the particle size and the substances filling the pores.

**Key words:** synthetic opal; body color; microstructure; coloring mechanism; Fourier Transform Infrared Spectroscopy; Field Emission-Scanning Electron Microscopy