

Characterization of coated colorless synthetic moissanite

Hyunmin Choi, Youngchool Kim, Hansoo Jang* and Jeongwon Seok**†

Hanmi Gemological Institute & Laboratory (HGI, GIG), Seoul 03139, Korea

*SemiTEM Inc., Jeonju 54907, Korea

**Department of Advanced Materials & Energy Engineering, Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received February 4, 2022)

(Revised February 17, 2022)

(Accepted February 18, 2022)

Abstract Recently, Hanmi Gemological Institute & Laboratory (HGI) had an opportunity to examine 5 transparent synthetic moissanite. The round brilliants ranged from 0.93 to 0.96 ct and had a colorless, pink, yellow, blue, and red color. Advanced testing results, including Fourier-transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, identified all the specimens as synthetic moissanite. Under the microscope, all samples except the colorless were confirmed to be a synthetic moissanite coated with a colored film. EDXRF chemical analysis detected very weak X-ray fluorescence peak characteristics of Ca, Ti, and Co in the colored samples. These features were not detected in the colorless sample. Raman spectroscopy investigation was unable to detect the 1332 cm^{-1} (produced by sp^3 bonding of carbon atoms) or the $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ (produced by graphite-related sp^2 bonding) peak in the colorless sample. The SEM image of the colorless sample showed no indication of a coating. The TEM image of the colorless sample revealed the presence of a 3~8 nm thick layer on the moissanite. Moreover, from the corresponding STEM Z-contrast image combined with the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) line profiles and EDX elemental maps, this layer was estimated to be carbon, silicon and oxygen.

Key words Coated colorless synthetic moissanite, Silicon carbide, Surface coating layer

코팅된 무색 합성 모이사나이트의 특징

최현민, 김영출, 장한수*, 석정원**†

(주)한미보석감정원, 서울, 03139

*주식회사 세미템, 전주, 54907

**동신대학교 신소재에너지전공, 나주, 58245

(2022년 2월 4일 접수)

(2022년 2월 17일 심사완료)

(2022년 2월 18일 게재확정)

요약 한미보석감정원은 최근에 5개의 투명한 합성 모이사나이트를 검사했다. 그 샘플들은 라운드 브릴리언트 컷의 무색, 핑크, 황색, 청색, 적색 컬러와 0.93~0.96 ct 중량을 가지고 있었다. FT-IR과 Raman 분석 결과 합성 모이사나이트임을 확인하였고, 확대검사 결과 무색을 제외한 나머지 샘플에서 코팅의 흔적이 발견되었다. EDXRF 분석 결과 무색 샘플을 제외한 모든 샘플의 코팅부분에서 Ca, Ti, Co의 미량원소가 검출되었다. 무색 샘플의 Raman 분석에서 탄소 원자의 sp^3 bonding에 의해 생성되는 1332 cm^{-1} 또는 graphite와 관련된 sp^2 bonding에 의해 생성되는 $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 는 발견되지 않았다. 무색 샘플의 SEM 이미지에서도 코팅의 흔적은 발견되지 않았으나, TEM 이미지에서 3~8 nm의 코팅층의 존재가 발견됐다. EDX line 프로파일과 EDX elements map을 통해 무색 샘플의 코팅층을 구성하는 원소는 C, Si, O로 추정된다.

1. 서론

반도체나 광학 코팅 산업에서 사용되는 정교한 기술들을 이용한 보석의 색, 외관 등을 향상시키는 사례들이 점차

증가하고 있다. 지난 20년동안 주얼리 시장에서는 다이아몬드를 비롯하여 토파즈, 큐빅 지르코니아 등 다양한 보석들에 산화 알루미늄 코팅, SiO_2 코팅, DLC(Diamond-like carbon) 코팅을 비롯하여 나노결정질(Nanocrystalline)의 합성 다이아몬드 등을 코팅하는 사례들이 보고되었다 [1-4]. 코팅의 목적은 보석의 외관을 개선하고 내구성 등을 향상시키기 위함이다. 보석에 이러한 코팅 처리가 되

†Corresponding author
E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

어있는 경우, 보석을 구매하는 자에게 반드시 알려야 한다.

지난 1995년 합성 모이사나이트(silicon carbide, or SiC)가 개발된 후, 20년이 지난 2015년이 되면서 미국 노스캐롤라이나주 소재의 찰스앤콜바드(Charles & Colvard)사의 합성 모이사나이트에 대한 미국 내 특허기간이 만료됨에 따라 인도와 중국으로부터 많은 물량이 쏟아져 나오기 시작했고 모이사나이트의 가격이 대폭 낮아졌다[5-7]. 여기에 SiC 단결정 기관은 실리콘과 같은 종래의 기관 재료에 비해 우수한 열적 및 전기적 특성을 갖고 있기에 고전력 및 고주파 전자 장치를 위한 우수한 기관 재료로서 주목을 받고 있으며 대형의 고품질 SiC 단결정의 필요성이 크게 증가하는 추세이다[8,9].

다이아몬드의 대용품으로 널리 활용되고 있는 모이사나이트의 모스(Mohs)경도는 9.25로 커런덤의 변종인 루비나 사파이어보다 높다. 특히 다이아몬드와 비슷한 열전도율을 지니고 있어 다이아몬드 열전도 테스터에서 간혹 다이아몬드로 오인되기도 한다[10,11]. 근래에는 합성 모이사나이트에 다이아몬드 필름을 코팅하여 다이아몬드 원석으로 오인하게 한 사례가 보고되었다[12]. 코팅된 다이아몬드 필름으로 인해 열전도 테스터에서 다이아몬드로 인식한 것이다.

본 감정원은 최근에 5개의 투명한 합성 모이사나이트를 검사할 기회가 있었다(Fig. 1). 보석학적 검사를 통해 유색 샘플에서는 코팅의 흔적이 발견되었으나 무색 샘플에서만 코팅의 흔적이 발견되지 않았다. 그러나 샘플 소유자는 무색 샘플 또한 코팅 처리된 것으로 알고 있었기에 무색 샘플의 코팅 여부를 확인하는 것이 무엇보다 중요한 쟁점이 되었다. 본 연구에서는 무색 합성 모이사나이트의 코팅 처리 확인과 더불어 보석학적, 분광학적



Fig. 1. The 5 studied moissanite samples, ranging from 0.93 to 0.96 ct. There are transparent and have colorless, pink, blue, yellow, and red color.

특성 및 표면 구조 특징에 대해 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 합성 모이사나이트는 라운드 브릴리언트 컷의 0.94 ct의 무색, 0.96 ct의 핑크, 0.96 ct의 청색, 0.93 ct의 황색, 0.94 ct의 적색이며, 합성 모이사나이트의 코팅처리 여부를 확인하기 위해 보석학적 검사를 비롯하여 Raman 분광기, 적외선 분광기(FT-IR), 에너지 분산형 X-선 형광분석(ED-XRF), 주사전자현미경(SEM)을 이용해 분광학적 특징을 분석하였다.

특히 무색 합성 모이사나이트의 표면층 구조를 관찰하기 위해 JEOL의 JEM-ARM 200F를 이용하여 200kV 조건으로 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 측정하였으며, 이를 위해 FIB방법으로 TEM 시편을 제작하였다. 관측을 보다 용이하게 하기 위해 전도성 Pt를 코팅 후 측정하였다.

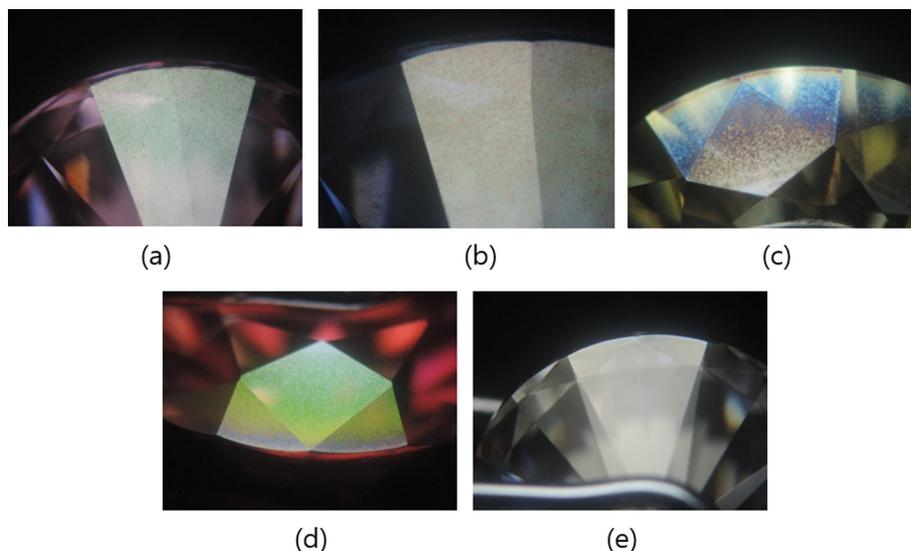


Fig. 2. Microscopic examination using reflected light revealed obvious coating on the pavilion and crown facets; (a) pink, (b) blue, (c) yellow, (d) red. The coating trace on the (e) colorless sample could not be seen with a standard gemological microscope.

3. 결과 및 고찰

3.1. 확대 검사

보석용 굴절계를 이용하여 본 연구에서 사용된 샘플의 RI(refractive index)를 측정한 결과 측정 범위를 벗어났다. 정수법을 이용하여 비중을 측정한 값은 3.21이었으며 자외선 장파(365 nm)와 단파(254 nm)에서는 형광 반응을 하지 않았다. 보석 현미경을 이용하여 관찰한 결과 합성 모이사나이트의 특징 중 하나인 더블링 현상이 확인되었다. 또한 Fig. 2(a)~(d)에서 볼 수 있듯이 샘플의 외관에서 코팅의 흔적이 발견되었다. 핑크, 청색, 황색, 적색의 샘플에서는 코팅의 흔적이 비교적 쉽게 관찰됐지만 무색의 샘플(Fig. 2(e))에서는 코팅과 관련된 어떤 흔적도 발견되지 않았다.

3.2. 분광학적 특징

본 연구에서 사용된 모든 샘플을 적외선 분광기로 측정한 결과 합성 모이사나이트로 판정되었다. 확대 검사에서 발견된 코팅의 흔적에 대해 분석하고자 ED-XRF를 이용해 성분을 측정하였다. ED-XRF를 이용한 성분분석 결과 핑크, 청색, 황색, 적색의 샘플에서는 모이사나이트의 주성분인 Si와 더불어 미량의 Ca, Ti, Co 성분이 검출되었다. 코팅이 벗겨진 부분과 코팅된 부분을 측정 비교한 결과, 검출된 미량의 Ca, Ti, Co 성분은 핑크, 청색, 황색, 적색 샘플의 코팅층을 구성하는 성분임을 확인했다. 그러나 무색 샘플에서는 주성분인 Si 이외에는 어떤 원소도 검출되지 않았다. 따라서 Raman 분광기, SEM 등을 이용하여 무색 샘플의 코팅 여부를 확인하고자 하였다.

보석의 코팅을 Diamond films 또는 DLC 등을 이용한 사례들이 보고되고 있다[2]. Raman 분광기는 Diamond films, DLC와 같이 탄소와 관련된 물질이 코팅되어 있다면, 코팅된 탄소의 타입을 확인할 수 있는 최적의 방법이기 때문에 무색 합성 모이사나이트 샘플을 Raman 분광기를 이용하여 분석 하였다. Raman 분석결과 탄소 원자의 sp^3 bonding에 의해 생성되는 1332 cm^{-1} 또는 graphite와 관련된 sp^2 bonding에 의해 생성되는 $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 는 발견되지 않았다. Raman 측정 결과만으로는 무색 샘플에 탄소와 관련된 코팅은 확인되지 않았다.

3.3. TEM 특징

무색 샘플의 코팅층 존재 여부를 확인하기 위해 샘플의 단면을 절단 후 SEM을 이용해 고 배율로 측정하였지만 코팅층은 확인되지 않았다. 무색 샘플의 표면 구조를 관

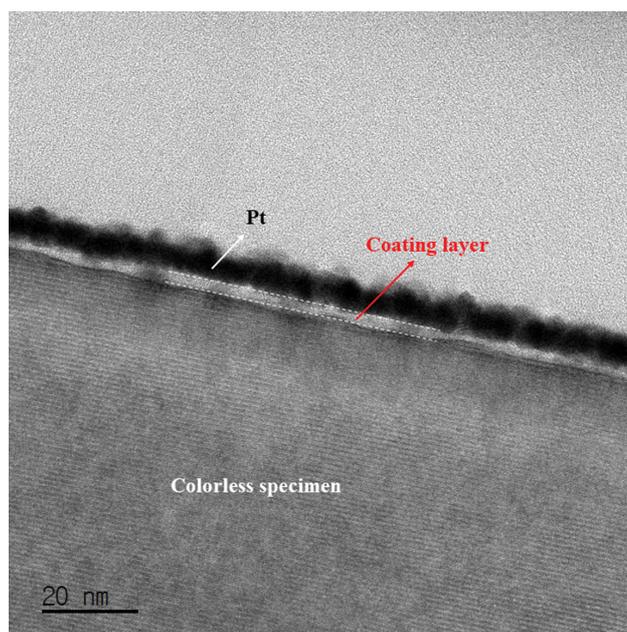


Fig. 3. High-resolution TEM image shows the coating layer formed on the colorless moissanite. Pt was coated during sample preparation for accurate observation.

찰하기 위해 FIB 방법으로 TEM 시편을 제작한 후 TEM으로 측정하였다. TEM 측정 결과 무색 샘플의 표면에 3~8 nm의 코팅 층이 존재하고 있음이 확인되었다(Fig. 3). 더불어 EDX(energy-dispersive X-ray spectroscopy) line 프로파일(Fig. 4)과 EDX elemental map(Fig. 5)을 통해 확인한 결과 무색 샘플의 표면에 존재하는 코팅 층의 구성성분은 C, Si, O 일 것으로 추정되었다.

기존에 연구된 nanocrystalline과 polycrystalline 합성 다이아몬드로 코팅된 silicon carbide의 경우, 코팅층의 두께가 500~1,000 nm로 보고된바 있다[13]. 그들 연구에 의하면 Raman 분광기와 SEM을 이용하여 쉽게 코팅층을 확인할 수 있다고 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서 사용된 무색 샘플의 코팅 층은 3~8 nm로써 기존 연구에서 보고된 코팅층과는 약 100배의 차이가 있으며, 앞에서 언급하였다시피 Raman 분광기와 SEM을 이용한 측정에서 코팅층의 확인이 불가능하였다. Raman 분석에서 탄소와 관련된 밴드가 발견되지 않은 것은 무색 샘플의 코팅층이 극히 얇았기 때문으로 생각해 볼 수 있다. 저자들의 경험에 의하면 TEM의 이미지에서 3~8 nm의 코팅층은 amorphous 상태일 것으로 여겨지나 추가검사를 통한 확인이 필요하다.

본 연구의 무색 샘플과 같이 극히 얇은 코팅의 경우, 특히 코팅 물질이 nanocrystalline과 같은 물질 등으로 구성되어 있다면, 본 연구에서처럼 TEM을 이용하지 않을 경우 보석 감정전문가들이 비파괴적인 방법으로 확인할 수 있는 방법은 매우 제한적이다.

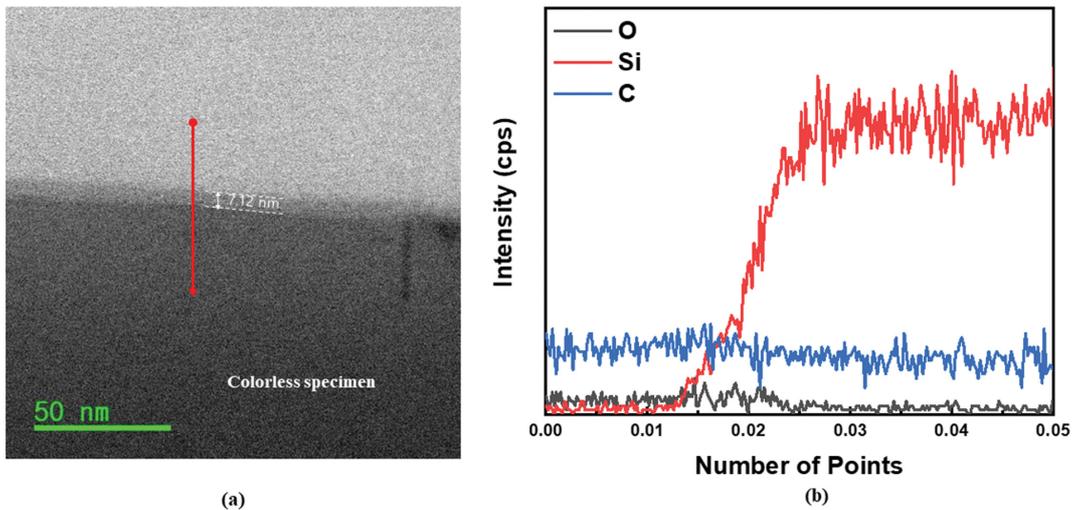


Fig. 4. STEM Z-contrast image of coating layer (a) and the EDX line profile for Si, O, and C (b).

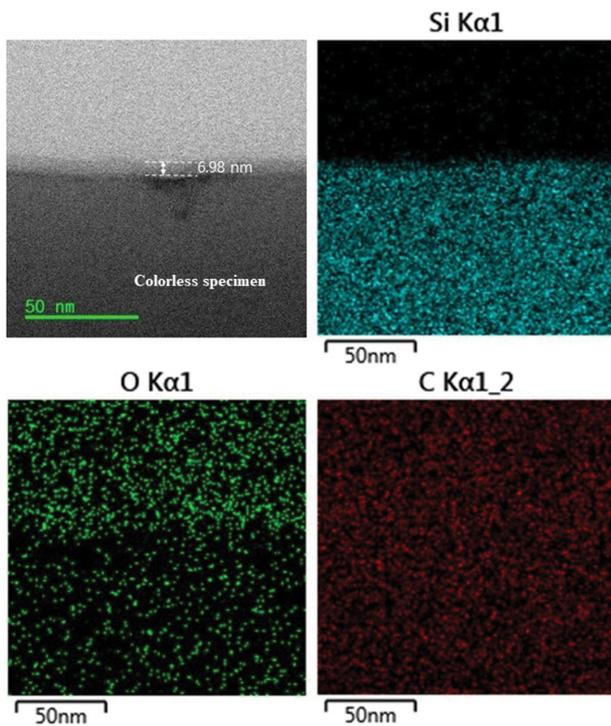


Fig. 5. STEM Z-contrast image and EDX elemental maps for Si, O and C of coating layer on moissanite taken from colorless moissanite.

4. 결 론

본 연구에서 분석된 무색의 합성 모이사나이트는 TEM 분석을 통해 3~8 nm의 코팅층이 샘플의 표면에 형성되어 있음을 확인하였다. 그러나 보석학적 검사와 분석학적 검사에서는 코팅층의 유무의 확인이 불가능하였다. TEM을 이용한 검사는 파괴검사로서 검사과정이 복잡하고 보석감정전문가들이 쉽게 활용할 수 없다는 단점이 있기에

보다 쉽게 코팅 유무를 판별할 수 있는 검사방법이 요구된다. 다이아몬드가 아닌 물질 위에 지속적으로 발전하는 탄소 등을 응용한 얇은 코팅처리의 식별은 앞으로는 보석감정전문가들에게 도전 과제가 될 것이다.

References

- [1] A.H. Shen, W. Wang, M.S. Hall, S. Novak, S.F. McClure, J.E. Shigley and T.M. Moses, "Serenity coated colored diamonds: Detection and durability", *Gems & Gemology* 43 (2007) 16.
- [2] J.E. Shigley, A. Gilbertson and S. Eaton-Magana, "Characterization of colorless coated cubic zirconia", *Gems & Gemology* 48 (2012) 18.
- [3] A. Delaunay, "Coated pink synthetic moissanite", *Gems & Gemology* 54 (2018) 459.
- [4] S. Eaton-Magana and K.M. Chadwick, "Cubic zirconia reportedly coated with nanocrystalline synthetic diamond", *Gems & Gemology* 45 (2009) 53.
- [5] "Moissanite Gem Patent restrictions by country and year of expiration" (2015) <https://betterthandiamond.com/pages/Moissanite-Gem-Patent-restrictions-by-country-and-year-of-expiration.html>.
- [6] "Diamond in the rough Charles & Colvard wants forever to happen now" (2018) <https://wraltechwire.com/2018/07/17/diamond-in-the-rough-charles-colvard-wants-forever-to-happen-now/>.
- [7] J. Li, "Production and cutting of synthetic moissanite in China", *The Journal of Gemmology* 37 (2021) 577.
- [8] S.M. Kang, "A study on the SiC single crystal growth conditions by the resistance heating method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 26 (2016) 53.
- [9] D.G. Shin, B.S. Kim, H.R. Son and M.S. Kim, "Study on the growth of 4H-SiC single crystal with high purity SiC fine powder", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 29 (2019) 383.
- [10] K. Nassau, S.F. McClure, S. Elen and J.E. Shigley, "Syn-

- thetic moissanite: A new diamond substitute”, *Gems & Gemology* 33 (1997) 260.
- [11] Y. Song, L. Zhang and Y. Wu “Synthetic moissanite imitations of synthetic colored diamonds”, *Gems & Gemology* 52 (2016) 211.
- [12] V.A. Pakhomova, D.G. Fedoseev, S.Y. Kulenko, A.A. Karabtsov, V.B. Tishkina, V.A. Solyanik and V.A. Kamy-
nin, “Synthetic moissanite coated with diamond film imitation rough diamond”, *Gems & Gemology* 54 (2018) 460.
- [13] W.D. Fan, K. Jagannadham and B.C. Goral, “Multi-layer diamond coatings on silicon carbide”, *Surface and Coatings Technology* 81 (1996) 172.