

## X-ray diffraction analysis on sapphire wafers with surface treatments in chemical-mechanical polishing process

Keunjoon Kim<sup>†</sup> and Jae-Cheon Koh\*

Department of Semiconductor Technology, Ulsan College, Ulsan 680-749, Korea

\*Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-600 Korea

(Received May 31, 2001)

**Abstract** The chemical-mechanical polishing process was carried out for 2"-dia. sapphire wafer grown by horizontal Bridgman method on the urethane lapping pad with the silica sol. The polished wafer shows the full-width at half-maximum of 200~400 arcsec in double-crystal X-ray diffraction, indicating that the slicing, grinding and lapping processes before the polishing process affected the crystalline structural property of the wafer surface by the mechanical residual stress. For the inclusion of surface treatments after chemical-mechanical polishing such as the thermal annealing at the temperature of 1,200°C for 4 hrs. and chemical etching, the crystalline quality was significantly enhanced with the reduced full-width at half maximum up to 8.3 arcsec.

**Key words** Sapphire wafer, Surface treatment, CMP process, X-ray diffraction GaN epitaxy

## 사파이어 웨이퍼 연마공정에서의 표면처리효과에 대한 X-선 회절분석

김근주<sup>†</sup>, 고재천\*

울산과학대학 반도체응용과, 울산, 680-749

\*한국화학연구소 화학공정연구센터, 대전, 305-600

(2001년 5월 31일 접수)

**요 약** 수평 Bridgman 방법으로 성장한 사파이어 인고트를 절단 연마한 후, 사파이어 결정기관의 표면을 우레탄 천 위에 실리카 졸을 사용하여 폴리싱하였다. 표면의 결정성을 X-선 회절을 통하여 조사하였으며, 2중 결정회절에 의한 반치폭은 200~400 arcsec을 가지며, 결정 인고트의 절편화 또는 양면 연삭 연마에 따른 잔류응력에 의한 표면에서의 기계적인 스트레스에 의해 결정성이 손상되어진다. 화학-기계적인 폴리싱공정을 수행한 후에 표면처리로 1,200°C로 4시간 열처리 및 산처리를 연속적으로 수행할 경우 결정성이 반치폭 8.3 arcsec까지 줄어들어 향상됨을 확인하였다.

### 1. 서 론

GaN계 반도체처럼 에너지밴드 갭이 넓은 반도체소재는 박막을 성장할 경우에 높은 열에너지를 필요로 한다. 따라서 GaN계 청색 광소자용 결정을 성장하기에는 고온성장동안 결정구조를 유지시킬 수 있는 재료를 기판으로 사용하여야 하며, 또한 기판과 박막과는 결정의 격자상수가 적절히 일치되어야만 두 물질사이의 계면에서 변형응력을 적게 받고 준동형의 격자간의 정합을 이룰 수 있다. 하지만

GaN 박막을 성장하는데 있어 적절한 기관이 없어 격자간의 부정합이 13.6 %나 되는 사파이어기판을 사용하고 있으며, 이러한 7:8의 격자간의 평균적인 배치로 이루어지는 기하학적 부정합에서 결정성장이 가능하게 하기 위해서는 사파이어 기판 위에 550°C 이하의 비정질 GaN 박막을 중간 완충층(buffer layer)로 삽입하고 나서 단결정 박막층(epitaxial layer)을 성장하게 된다[1].

이러한 이종 박막성장(hetero-epitaxial growth)에서 완충층은 박막특성에 민감하게 작용하며 300~500 Å의 두께를 갖게 될 때에, 사파이어기판 표면의 Al 원자와 N 원자가 화학결합을 하게 되어 얇은 AlN층을 핵으로 하여 더 많은 핵이 합해져서 평면으로 퍼지고 박막화가 진행되는 예비단계의 역할을 완충층에서 하게 된다. 1000°C 이상의

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: 82-52-279-3283

Fax: 82-52-277-1538

E-mail: kkim@mail.ulsan-c.ac.kr

고온에서 곧바로 완충층없이 결정성장을 수행하면 요철이 있는 육각 피라미드모양의 성장형태를 보이며 평탄한 경면 박막이 형성되지 않는다. 따라서 완충층의 역할이 박막성장에 필수적이며, 이러한 완충층과 결합하는 사파이어기판 표면의 조도 10 Å 이하와 10 arcsec의 결정성 확보가 매우 중요한 공정변수로 작용한다[2].

본 연구에서는 사파이어 인코트를 절단하여 연마한 웨이퍼 재료를 화학-기계적 광택(chemical-mechanical polishing : CMP)을 수행한 다음, 표면의 결정성을 확인하기 위해 X선 결정회절실험을 수행하였다. 대체로 기계적인 잔류응력으로 인해 이중결정회절(double-crystal X-ray diffraction : DCXD)의 반치폭(full-width at half maximum : FWHM)이 200~400 arcsec의 매우 높은 수치를 보이며, CMP 공성후에 웨이퍼의 표면처리효과를 확인하였다. 열처리 및 산처리 는 잔류응력을 이완(relaxation)시키고 표면의 손상부위를 식각함으로써 반치폭이 10~15 arcsec 및 8.3 arcsec로 줄이는 효과를 나타냄을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

일반의 시계나 적외선윈도우등에 사용되는 공업용 사파이어 단결정은 알루미나 분말을 녹여 중유석형태로 성장시키는 베르누이(Verneuil)법이 있지만[3] 전위등의 결함이 적은 청색광소자나 SOS(silicon on sapphire) 기판용의 사파이어 단결정은 Czochralski법(CZ법), 수평Bridgman법(HB법), EFG법(Edge-Defined Film-fed Growth 법), Bagdasarov법[4] 등에 의하여 얻을 수 있다. 본 연구에서는 GaN 박막성장용 사파이어 기판용으로 사용하기 위해 수평 Bridgman 방법으로 인코트를 성장하여 절단, 연삭, 연마공정을 수행하였다[2].

기계-화학적 폴리싱(CMP)방법으로 실리콘 단결정 기판에 있어서는 실리콘이 알칼리에 용해되는 것을 이용하여 SiO<sub>2</sub> 나 ZrO<sub>2</sub> 등의 숯분말에 NaOH, NaOCl, NH<sub>4</sub>OH 등을 첨가한 가공액을 사용하여 기계연마하고 무 왜곡 실리콘기판을 얻고 있는데 반하여, 연마장치를 사용하여 0.02 μm의 SiO<sub>2</sub> 숯분말과 폴리싱용 우레탄 천에 의한 폴리싱을 행하여 왜곡이 없는 표면조도 0.001 μm Rz 정도의 면을 얻었다. 별도의 화학반응에 의한 것으로 콜로이드 실리콘과 폴리싱 천을 사용하는 방법에서 pH 8, 82°C, 16 wt%, SiO<sub>2</sub> 연마액으로 0.4 mm/min 의 가공속도에서 기판에 사용할 수 있는 정도의 양호한 면을 얻을 수 있었다. 이 연마의 경우 불이 필수적이다[5].

또한 단계별로 폴리싱 방법에 주석램을 이용하는 방법이 있으며, 미세한 동심원상의 흠을 가지고 있는 주석램과 2 wt%의 SiO<sub>2</sub> 숯분말 및 순수에 의한 액중 연마로서 평

면도 0.03 μm, 단면 0.05 μm 이하, 표면조도 0.001 μm Rz와 기하학적으로 고정밀도이고, 더구나 결정학적으로 결함이 없는 면을 0.06 μm/min 의 가공속도에서 얻을 수 있었다. 연마제로서는 실리카 미세 분말이 사용되며 직경 0.007 μm의 SiO<sub>2</sub>를 사용하면 가장 효율적이다. 램의 평면도 관리가 대단히 용이하기 때문에, 본 연마법은 고정밀도, 무왜곡, 양산가공법으로서 최적이지만, 실제로 본 연구에서는 우레탄을 이용하여 한번 더 최종 CMP 공정을 수행하였다[6, 7].

표면 산처리에 의한 표면의 정밀 가공도를 높이기 위해 기계 연마한 사파이어를 아세톤 및 순수 중에서 초음파 세정하고 공기중 1,100~1,400°C에서 수 시간 가열한 후 285~300°C의 황산과 인산의 1:1 혼합액에 15~30분간 담금으로서 0.15~0.2 μm/min 가공속도에서 GaN 기판에 활용될 수 있는 왜곡이 없는 사파이어 표면을 얻을 수 있었다.

또한 열처리에 의한 표면의 가공정밀도를 향상시키기 위해 수소가스 흐름 속에서 1,100~1,400°C에 사파이어를 4 시간 가열하면 0.1 μm/min의 가공속도에서 사파이어표면이 제거되고 표면에 가는 선이 생기지만 결정학적으로 완전한 면을 얻을 수 있었다.

## 3. X선 특성 평가

폴리싱하여 경면 형상을 갖는 웨이퍼표면의 결정성을 조사하기 위해 결정 회절실험을 수행하면 Fig. 1과 같은 회절각도에 따른 결정면 방향의 회절 피크점들이 존재하게 된다. X선 빔을 한번 결정면(Ge)을 통하여 분리시킨 다음, 시료 표면에 조사하는 회절실험(single crystal X-ray diffraction : XRD)에서는 사파이어기판이 (0006)면과 (00012)면에서 회절이 일어남을 알 수 있으며 따라서 웨이퍼 표면은 C면임을 확인 할 수 있다.

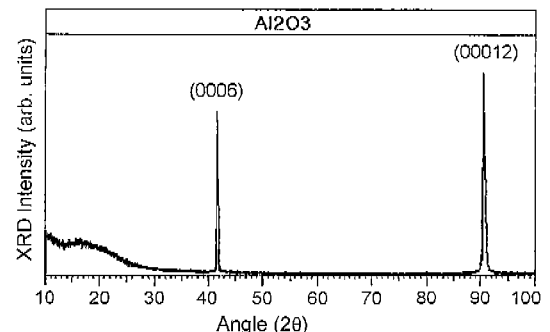


Fig. 1. The XRD spectrum for sapphire wafer with a C(0001) basal plane.

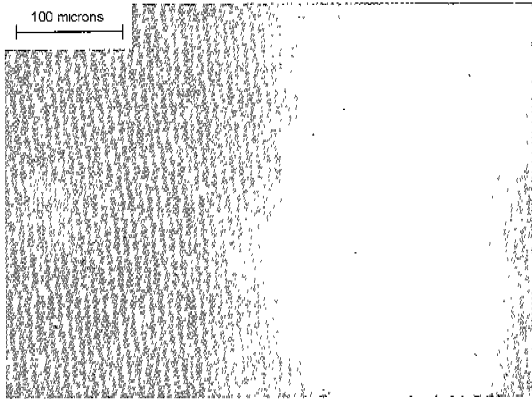


Fig. 2. The AFM image on the surface of sapphire wafer after CMP processing.

극소적인 C(0006)회절 피크점 근방에서 회절세기를 정밀 측정하기 위해 X-선 빔을 더욱 정렬시킬 필요가 있으며, X-선을 2번 결정면(Ge)에 회절시켜 빔을 정렬시킨 다음, 시료에 조사하는 2중결정 X-선 회절실험을 수행하였다. 기계 연마공정을 수행하여 폴리싱 되어진 사파이어기판은 표면에 남아 있는 잔류응력(residual stress)에 의한 표면 결함(surface defect)이 존재하게 된다. Fig. 2에서처럼 연마 흠집(lapping scratch)이나 마이크로 크랙(micro-crack) 및 전위(dislocation)가 분포하게 되는 웨이퍼표면의 AFM(atomic force microscope)의 사진을 관찰하였다.

표면에 대한 단면은 결정의 마이크로 크랙이 존재함을 예측할 수 있다. 미세한 결정 결함은 마치 다결정형태의 결정립(crystallite)의 구조를 형성하고 이에 대한 제거방법으로 표면 열처리공정을 수행하여 결정표면이 재결합(recombination)하도록 이완(relaxation)시키게 된다.

HB 방식으로 성장된 사파이어기판의 표면가공으로 인한 결함특성을 파악하기 위해 C(0006) 피크에 대한 DCXD 회절실험을 수행하였다. Fig. 3(a)에서 연마 및 폴리싱 공정을 마친 후 아무런 처리공정 없이 세정한 표면의 시료에서의 조도에 따른 X-선 회절세기의 스펙트럼을 나타내며 FWHM은 250 arcsec을 나타낸다. 대체로 폴리싱을 수행한 시료는 표면조도가 거칠어질수록 FWHM이 증가하며 200~400 arcsec의 영역을 갖는 비교적 큰 수치를 나타내며, 이는 조도가 클수록 표면의 집 면적이 커지고 회절각의 산포가 증가됨을 알 수 있으며, 조도에 따른 미세 결정간의 crack이나 전위(dislocation)밀도가 매우 높음을 의미한다.

Fig. 3(b)는 폴리싱을 수행한 다음, 황산과 인산을 같은 비율로 하여 300°C 온도에서 30분간 표면 식각을 수행하여 얻은 DCXD 회절곡선으로 반치폭이 47 arcsec로 줄어짐을 알 수 있다. 예칭공정은 산처리 용액을 황산 : 인산 =

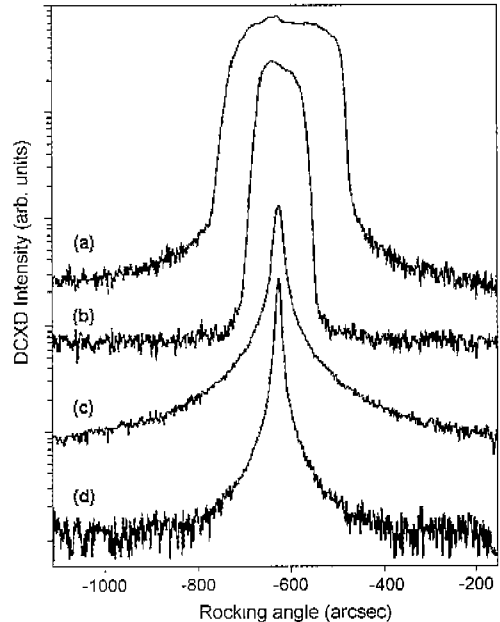


Fig. 3. The DCXD spectra of C(0006) plane of sapphire wafer for various surface treatments: (a) CMP process, (b) chemical etching process, (c) thermal annealing process, and (d) chemical etching after thermal annealing processes.

1:1 비율로 하여, 285~300°C에서 약 15~30분 정도 침적시켜 가면서 표면 식각정도를 확인하였다. FWHM의 크기는 대략 30~80 arcsec의 영역의 수치를 갖음을 알 수 있다.

Fig. 3(c)는 폴리싱을 수행한 다음 1,300°C에서 4시간 동안 열처리를 수행한 시료로 반치폭이 16 arcsec로 매우 작아짐을 알 수 있다. 사파이어 결정표면은 열처리 온도 1100~1400°C 근처에서 표면결정구조의 상전이(phase transition)이 일어난다. 열처리 공정은 폴리싱공정 이후에 실행하였으며 그 이유는 열처리 이후에 폴리싱을 할 경우 배면 연마에 대한 조건등을 완전히 동일한 조건으로 맞추기 어렵기 때문이다. 열처리를 1100~1400°C 온도영역에서 수행함으로써 표면 전위밀도 및 결함이 눈에 띄게 감소함을 알 수 있다. 반치폭이 10~20 arcsec로 매우 작아짐을 알 수 있다.

Fig. 3(d)는 열처리 후 상기 화학용액에서 30분간 표면 식각을 수행한 후 측정된 회절곡선으로 반치폭이 8.3 arcsec로 더욱 작아짐을 알 수 있다.

이러한 DCXD 회절곡선에서 반치폭의 변화에 따른 표면의 크랙상태를 확인하기 위해 표면상의 결정립의 직경크기를 해석할 수 있다. 회절곡선에서의 회절세기에 대한 반치폭 B는 결정의 표면손상 마이크로크랙의 직경크기 d가 작을수록 넓어지게 되며, 마이크로크랙의 직경은 다음 식으로 주어진다.

Table 1

The FWHMs of sapphire wafers after surface treatments of CMP polishing, thermal annealing and chemical etching processes

Sample	FWHM (arcsec)		
	Polishing	Annealing 1200°C/4 h	Acid
F10	335.5	71.3	57.24
F5	275.1	67.3	43.9
G5	302.7	21.6	11.5
G2	294.0	17.3	11.2
G8	271.2	15.8	9.4
A1	268.6	13.5	8.3

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

여기에서  $\lambda$ 는 X선의 입사파장( $\text{Cu}(K_{\alpha}) = 1.54 \text{ \AA}$ )이고, B는 반치폭(Full-width at half maximum : FWHM)이며,  $\theta_B$ 는 (0006)면의 회절 피크점의 각도(radian)이다.

C(0006)면에서의 회절각도는  $20^\circ$ 이며, 폴리싱한 시료의 250 arcsec의 반치폭에 대해서  $\text{Cu}(K_{\alpha})$ 선의 파장  $1.54 \text{ \AA}$ 에 대해 결정력의 직경은  $0.12 \mu\text{m}$  크기를 갖으며, 열처리한 경우의 반치폭 16 arcsec에 대해서는 직경이  $1.9 \mu\text{m}$ 으로 커짐으로서 표면 크랙의 밀도가 감소됨을 알 수 있다.

Table 1은 여러 사파이어 시료에 대해 폴리싱과 열처리 및 산처리를 순차적으로 수행한 경우 반치폭이 공정마다 줄어드는 추세에 대한 정량적인 데이터를 나타낸다. 폴리싱

공정 후에 반치폭은 대략적으로 200~400 arcsec를 갖으며, 열처리를 통하여 반치폭이 현저하게 줄어들며, 또한 후속 산처리에 의해 결정성이 향상됨을 확인할 수 있다.

Table 2는 폴리싱만 된 시료 및 폴리싱한 표면을 산처리한 경우, 그리고 폴리싱된 표면에 온도별 열처리한 경우에 대한 2중회절 실험에서의 반치폭을 비교하였다. 3종류 표면처리 공정을 각각 독립적으로 수행하였을 경우에 결합부위를 식각하는 것보다 결정결합을 재구성하는 열처리 효과가 현저함을 알 수 있다. 열처리 온도는  $1200^\circ\text{C}$  근방에서 비교적 양호한 결정특성을 나타냄을 알 수 있다.

Table 3은 표면처리 공정에 따른 결정회절의 반치폭과 AFM으로 관측한 표면조도의 상관관계를 나타내었다. 표면조도는 폴리싱 공정 수행 후 측정할 경우 대체로 양호한 실효조도를 나타내며, 열처리나 산처리를 수행하여 조도 편차가 증가될 수 있어 열처리동안의 표면의 뒤틀림 현상이나 산처리 동안의 높이의 단차가 증가 될 수 있다. 열처리를 수행하고 난 후, 산처리를 수행하는 경우 대체로 양호한 표면조도를 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 4은 반치폭과 표면조도간의 상관성을 나타내는 것으로서, 반치폭이 9~20 arcsec를 갖는 웨이퍼의 표면상태에서 실효조도는 대략 1~8  $\text{\AA}$ 를 갖으며, 조도가 클수록 반치폭이 증가됨을 알 수 있다.

상기의 Fig. 3(d)의 C면(0006)에서의 회절스펙트럼으로부터 반치폭은 8.3 arcsec이며, 결정내의 전위결합이 이 반치폭이 비례하고 전위밀도는 다음 식으로 표현된다[8].

Table 2

The FWHMs of sapphire wafers for various surface treatments

C5 annealing	Polishing	300°C/acid (30 min.)	1200°C/4 h	1300°C/4 h	1400°C/4 h
FWHM (arcsec)	257	34.6	11.9	22.0	17.3

Table 3

The comparison between the FWHMs of DCXD and the surface roughness of AFM after various surface treatments

Sample	DCXD		AFM			
	Peak position (deg)	FWHM (arcsec)	$R_{p-v}$ ( $\text{\AA}$ )	$R_{rms}$ ( $\text{\AA}$ )	$R_{ave}$ ( $\text{\AA}$ )	
Polishing	HB1	20.46071	247	23.8	2.8	1.6
	HB2	20.87368	257	33.9	2.9	2.1
Annealing	HB3	19.81215	15.5	98.1	6.5	3.4
	HB7	20.31239	11.2	166	3.2	2.3
	HB8	20.60610	19.8	79.8	8.6	6.2
	HB5	21.07130	65.7	55.1	8.3	6.5
Acid	HB12	20.35537	15.8	20.0	0.8	0.5
	HB13	20.65370	16.2	25.0	0.8	0.5
	HB14	19.90748	8.3	9.15	1.0	0.7
	Shinkosha	20.40698	13.7	33.0	1.3	0.8
Union-Carbide	20.78124	10.1	9.0	2.1	1.6	

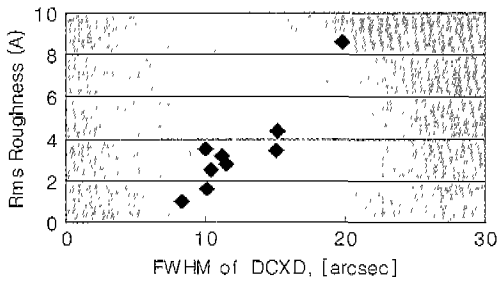


Fig. 4. The relationship between the FWHM of DCXD and the surface roughness of AFM image.

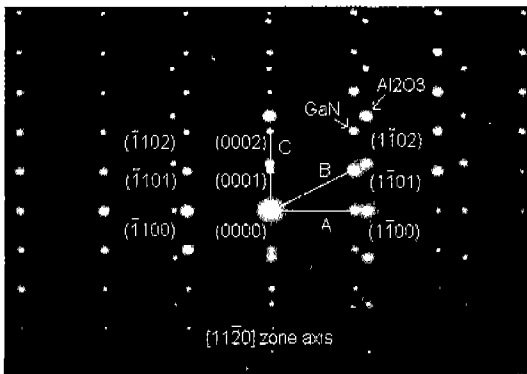


Fig. 5. The electron diffraction spots along the zone axis of [1120] at the interface between sapphire wafer and GaN film.

$$\rho_D = \frac{\Delta^2}{9b^2} \quad (2)$$

여기서  $\rho_D(\text{cm}^{-2})$ 는 전위밀도이고,  $\Delta$ 는 반치폭(radian),  $b$  ( $a[1120] = 4.765 \text{ \AA}$ )는 선단형 전위(edge-type dislocation)의 Burgers 벡터이다. 박막내의 전위밀도는 각각  $0.59 \times 10^6/\text{cm}^2$ 을 나타낸다. 이는 표면식각 관찰에 의한 전위밀도와 유사함을 보이며, 표면조도에 상관되어 있음을 확인하였다.

Fig. 5는 제작된 사파이어 기판 위에 GaN 박막을 GaN 완충층을 삽입하여 성장시킨 경우, 계면상의 사파이어 결정구조와 GaN박막의 결정구조에 [1120] 정대축(zone axis)로 입사된 가속전자가 회절상을 형성하는 회절점을 나타낸다. 사파이어 결정격자가 GaN 보다 격자간의 간격인 격자상수가 작음을 알 수 있으며, 두 물질사이에 격자 부정합이 13.6%로 매우 크에도 불구하고 양호한 화학결합상태를 나타낸다. 또한 C/A의 비율이 1.09로 HCP의 1.633 보다 매우 작고, 사파이어웨이퍼 표면자체에서의 1.58 보다도 작아짐을 알 수 있다. C축 방향으로의 격자상수가 상대적으로 줄어들고 A축 방향으로 커짐을 알 수 있다. A와 B간의 각도는  $28.62^\circ$ 이고 B와 C간은  $61.38^\circ$ 를 이룬다. 따라

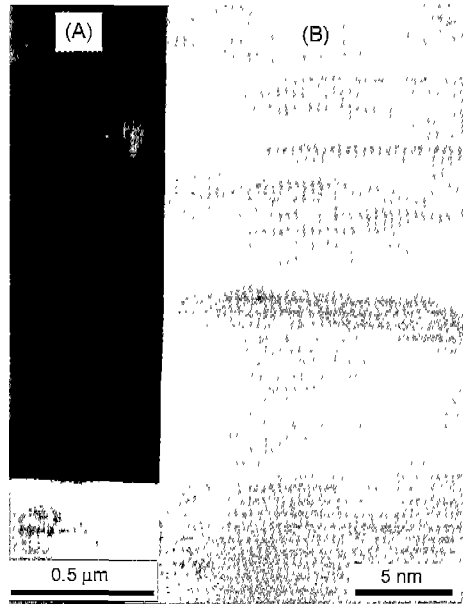


Fig. 6. The TEM images at the interface between sapphire wafer and GaN film : (a) the bright image and the high resolution image.

서, 사파이어표면이 GaN 박막성장으로 인해 A축 방향의 인장응력(tensile stress)에 의한 변형(strain)이 생기고 표면부위가 심한 왜곡상태에 있지만 표면상태에 상전이가 일어나지는 않음을 알 수 있다[9, 10-11].

Fig. 6(A)는 사파이어기판 위에 성장시킨 GaN 박막의 TEM 사진을 보여주며, 계면에서의 심한 컨트라스트(contrast)로부터 응력집중(stress concentration)으로 인한 계면의 격자왜곡이 일어남을 알 수 있으며, Fig. 6(B)는 계면에서의 고 분해능 TEM 사진으로부터 회절격자점의 형상을 관찰하였다. 역시 계면에서는 7:8 격자비율로 평균적인 격자 결함분포를 하는 기하학적 격자부정합을 보이며, 계면이 높은 컨트라스트를 보이는, 수 AlN 단일층(monolayer)을 형성하면서 GaN 완충층 부위는 격자가 극소적인 polytypism을 형성하면서 횡방향 성장이 이루어지며, 사파이어 기판쪽에서도 심한 격자왜곡이 일어나 격자상수가 변형되었음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

사파이어 결정기판의 표면을 가공하는 연마공정의 최종공정을 우레탄 천 위에서 실리카 졸을 사용하여 폴리싱한 후 표면결정성을 조사하였다. 이러한 기계-화학적인 폴리싱 공정으로부터 2중 X선 결정회절에 의한 반치폭은 200~400

arcsec을 갖으며, 표면이 기계적인 스트레스에 의해 결정성이 손상됨을 알 수 있다. 이러한 결정성의 손상은 결정 인고트의 절편화 또는 양면 연삭 및 연마에 따른 잔류응력에 의한 손상으로 추정되며, 기계-화학적 폴리싱공정을 수행한 후에 1,200°C로 4시간 열처리할 경우, 반치폭이 10~15 arcsec로 감소되어 양호한 웨이퍼의 결정특성을 보임을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] K. Kim and S.K. Noh, Reactor Design Rules for GaN Epitaxial Layer Growths on Sapphire in Metal-Organic Chemical Vapour Deposition, *Semicond. Sci. Technol.* 15 (2000) 86.
- [ 2 ] 김근주, 고재천, 수평 Bridgman법으로 성장된 사파이어 기판 가공 및 GaN 박막성장, *한국결정성장학회* 10 (2000) 350.
- [ 3 ] E. Fremy and A. Verneuil, *C. r. Acad. Sci.* 85 (1887) 1029.
- [ 4 ] Kh. S. Bagdasarov, Synthesis of Large Single Crystals of Corundum in Ruby and Sapphire, ed. by L.M. Belyaev (Nauka Pub. Moscow 1974), pp. 15-38.
- [ 5 ] M.V. Klassen-Nekiyudova, Control of the Processes of Mechanical Treatment of Corundum Using Surfactant Liquids in Ruby and Sapphire, ed. by L.M. Belyaev (Nauka Pub. Moscow, 1974), pp. 334-338.
- [ 6 ] J.D. Filby, The Chemical Polishing of Single Crystal  $\alpha$ -alumina Using Silicon, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 1085.
- [ 7 ] H.W. Gutsche and J.W. Moody, Polishing of Sapphire with Colloidal Silica, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 136.
- [ 8 ] K. Kim and C.B. Park, The Effect of Geometrical Misfit Dislocation on Formation of Microstructure and Photoluminescence of Wurtzite GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Films Grown by Low Pressure Metal-organic Chemical Vapor Deposition, *Thin Solid Films* 330 (1998) 139.
- [ 9 ] J.M. Charig, Low-energy Electron Diffraction Observations of  $\alpha$ -alumina, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 139.
- [ 10 ] C.C. Chang, LEED Studies of the (0001) face of  $\alpha$ -alumina, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 5570.
- [ 11 ] T.M. French and G.A. Somorjai, Composition and Surface Structure of the (0001) Face of  $\alpha$ -alumina, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 2489.