

## Chloride VPE법에 의한 InP 에피층 성장시 성장온도 및 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비에 따른 특성변화

김현수 · 신동석 · 최인훈

고려대학교 재료공학과  
(1996년 9월 19일 접수)

### The dependence of the properties of InP grown by chloride vapor phase epitaxy on the growth temperature and on the PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> molar fraction

Hyun-Soo Kim, Dong-Suk Shin and In-Hoon Choi

Department of Materials Science, Korea University  
(Received September 19, 1996)

**요 약** - In/PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>계 chloride VPE법을 이용하여 반절연(semi-insulating) Fe-doped InP 기판위에 undoped InP 에피층을 성장시켜 에피층(epilayer) 성장시 중요한 변수인 성장온도와 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비가 에피층 성장에 미치는 영향을 조사하였다. 성장온도를 620°C에서 650°C까지 변화시켰고, PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비는 2.5×10<sup>-2</sup>에서 4.5×10<sup>-2</sup>까지 변화시켰다. 성장온도가 640°C이고 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비가 3.0×10<sup>-2</sup>에서 표면결함이 최소가 되었고, PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비가 증가할수록 표면결함이 증가하는 경향을 나타내었다. photoluminescence(PL), Hall, electrochemical capacitance-voltage (ECV) 측정을 통해 모든 undoped InP 에피층의 상온 이동자 농도가 1×10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>보다 이하인 것을 확인하였고, four point probe method를 이용하여 측정한 비저항(resistivity)은 성장온도가 640°C, PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비가 3.0×10<sup>-2</sup>에서 3.0×10<sup>6</sup> Ωcm으로 가장 높은 값을 보였다.

**Abstract** - We examined the dependence of the growth of undoped InP epilayer by chloride vapor phase epitaxy on the growth temperature and on the PCl<sub>3</sub> molar fraction. The growth temperature was varied from 620°C to 650°C and the PCl<sub>3</sub> molar fraction from 2.5×10<sup>-2</sup> to 4.5×10<sup>-2</sup>. The undoped InP epilayer with hillock free surface was obtained at the growth temperature of 640°C and at the PCl<sub>3</sub> molar fraction of 3.0×10<sup>-2</sup>. The surface morphology was improved with a decrease of the PCl<sub>3</sub> molar fraction. The carrier concentration measured by Hall and ECV was less than 1×10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>. The resistivity of the undoped InP epilayer, measured by using four probe method, showed a high value of 3.0×10<sup>6</sup> Ωcm.

## 1. 서 론

III-V족 화합물 반도체인 InP는 직접 전이 띠(direct transition band)를 가지며, 전자의 이동도가 높고, 다양한 조성의 InGaAs, InGaAsP 등의 3원계, 4원계의 화합물 반도체와 이종 접합이 가능하다. 이러한 InP의 특성으로 인해 transferred electron oscillator(TEO), field effect transistor(FET)와 같은 microwave device와 광통신용 laser diode(LD)에 이용되고 있다<sup>1)</sup>. 현재 사용되고 있

는 박막 성장 장치로는 liquid phase epitaxy(LPE), vapor phase epitaxy(VPE), metal-organic chemical vapor deposition(MOCVD) 등이 있다.

LPE 장치는 정확한 박막의 두께 제어의 어려움, 높은 background doping, 성장된 박막의 균일성 등의 문제점을 가지고 있다. MOCVD 장치는 수 십 Å의 에피층 성장이 가능하지만 AsH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>의 유독가스의 사용에 따른 안전성에 문제가 있다. Chloride VPE는 다른 성장 장비에 비해 순도가 더 높은 starting material를 사용하여 높은 순도의

에피층 성장이 가능하며, 박막의 성장속도가 빠르며, 재현성이 높다는 장점이 있다<sup>2)</sup>. VPE법으로 성장한 InP 에피층은 낮은 이동자 농도와 높은 전자 이동도를 나타내고 있으므로 높은 주파수에서의 TEO 제작에 이용될 수 있다<sup>3)</sup>. 특히 chloride VPE법으로 성장할 경우, 높은 비저항 값을 갖는 undoped InP 에피층을 얻을 수 있으므로, 발광소자의 전류차단막으로 사용될 수 있다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 In/PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>계 chloride VPE법을 이용하여 높은 비저항 값을 가지는 undoped InP 에피층을 성장하기 위하여 성장온도와 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비에 따른 박막의 표면 형상, 결정성 분석 및 전기적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 장비는 자체 제작한 chloride VPE 장치로서 그 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. In boat는 지름 1.5 cm, 길이 2 cm의 semicircular 형태이고, 15 g의 In을 장입하였다. PCl<sub>3</sub> 버블러(bubbler)는 성장실험시 항상 4°C를 유지하였다(4°C에서 PCl<sub>3</sub>의 증기압은 42.53 Torr이다). Fig. 1에서 line A를 통해 희석 수소 가스(dilution H<sub>2</sub>)가 반응관에 유입되고, line B를 통해서 PCl<sub>3</sub> 버블러를 통과한 수소가 반응관으로 유입된다.

본 실험에 사용된 소스(source)는 6 N인 In, 5 N인 PCl<sub>3</sub>을 사용하였고, S.I Fe-doped InP (100) 기판을 사용하였다. 기판은 2 inch wafer를 10×5 mm<sup>2</sup>로 벽개하여 TCE(trichloroethylene), acetone, methanol 순으로 초음파 세척을 실시한 후 부피비 3:1:1의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O 용액으로 표면 에칭 하였다.

성장온도에 따른 에피층의 특성을 알아보기 위해 In 소스를 750°C로 고정하고<sup>(3,5,6,7)</sup>, 기판온도를 620°C에서 650°C까지 변화시키며 실험하였고, PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비에 따른 박막의 특성 변화를 알아보기 위해 수소의 총유입량을 200 sccm으로 고정하고 PCl<sub>3</sub> 버블러로 유입되는 수소의 양을 조절함으로써 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비를 2.5×10<sup>2</sup>에서 4.5×10<sup>2</sup>로 변화시키며 실험하였다. PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비는 다음과 같은 식 (1)을 이용하여 구하였다<sup>5)</sup>.

$$PCl_3/H_2 \text{ 몰비} = \frac{P(PCl_3)V_2}{P(H_2)(V_1+V_2)} \frac{T_0}{T} \quad (1)$$

[P(PCl<sub>3</sub>): 4°C에서의 PCl<sub>3</sub> 증기압, P(H<sub>2</sub>): H<sub>2</sub>의 증기압, V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>: 수소 가스 유량,

T<sub>0</sub>: 상온, T: 버블러 온도(4°C)]

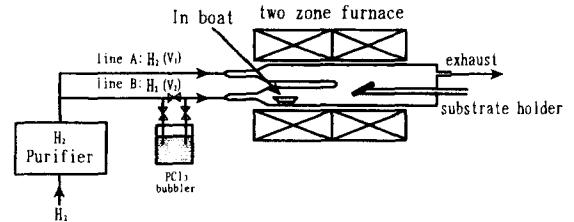
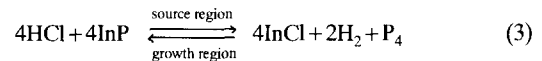


Fig. 1. Schematic diagram of the In/PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> chloride VPE system.

InP 에피층의 성장 메커니즘은 600°C에서 PCl<sub>3</sub> 기체가 수소와 반응하여 phosphorus와 HCl이 형성된다<sup>3)</sup>.



형성된 phosphorus 기체가 용융된 In(In melt)에 흡수되어, 용융된 In 위에 InP crust를 형성한다. Chloride VPE법은 hydride VPE법과는 달리 성장에 앞서 In 소스를 phosphorus로 포화시켜 용융된 In 위에 InP crust를 형성하는 소스 포화(source saturation)후에 에피 성장이 가능하다. 에피층의 성장반응은 식(3)과 같다<sup>3)</sup>.



본 실험에서는 소스 포화를 위해 기판을 장입하지 않은 상태에서 수소 기체를 PCl<sub>3</sub> 버블러를 통해 100 sccm으로 흘려준 후, 약 20분 정도 기다려 반응관의 오른쪽 저온 영역에 검은색의 InP가 증착됨을 확인함으로써 In 소스가 충분히 phosphorus에 포화된 것을 확인하였다. 포화실험때에 In 소스의 온도는 650°C이고, 버블러의 온도는 20°C였다.

In의 포화를 마친 후, 온도를 상온으로 낮추고 반응관을 질소 분위기로 만든 다음 반응관에 기판을 장입하였다. 기판은 저온 영역에 위치하고 반응로가 반응온도에 도달하였을 때, 기판을 성장 온도 영역으로 이동시킨 후 기판이 성장온도에 도달하기 위해 5분 정도 성장온도에서 기판을 유지하였다. 수소가스를 PCl<sub>3</sub> 버블러로 흐르게 하고 실험에 사용될 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비에 맞게 희석 수소 가스(dilution H<sub>2</sub> gas)와 PCl<sub>3</sub> 버블러로 들어가는 수소 가스의 유량을 조절하였다.

15분 동안 성장한 후 버블러로 유입되는 수소가스를 잠그고 수소를 흘려주어 반응관에 잔류하는 반응 가스를 퍼징(purging)하였다. 퍼징이 끝난 후 반응관을 진공

으로 만들어 잔류하는 반응 가스를 제거하고, 다시 수소 가스로 채워 준 후 기판을 저온 영역으로 이동시킴으로써 성장을 종료한다. 이 때 반응 가스가 반응관 내에 잔류하고 있을 경우 성장된 박막의 표면이 잔류하는 HCl 가스에 의하여 식각되어 박막의 표면이 거칠어지는 결과를 초래한다.

성장된 에피층의 두께 측정은 부피비 3:2:25의  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6:\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}^{(1)}$ 을 이용하여 stain etching 후 scanning electron microscope(SEM)으로 측정하였고, 표면 관찰은 광학현미경으로 관찰하였다.

성장된 InP 에피층의 전기적 특성을 평가하기 위해, Hall 측정과 ECV 장치를 이용해 이동자 농도를 측정하였고, four probe method를 이용하여 비저항을 측정하였다. 결정성을 평가하기 위해 DCXD(double crystal X-ray diffractometer)을 이용해 반치폭(FWHM)을 측정하였다. 에피층에 유입된 불순물의 정도를 확인하기 위해 10K 저온 PL을 측정하였다.



Fig. 2. SEM photograph of cleaved plane of InP epilayer at the growth temperature of  $640^\circ\text{C}$  and at the  $\text{PCl}_3$  molar fraction of  $3.0 \times 10^{-2}$ .

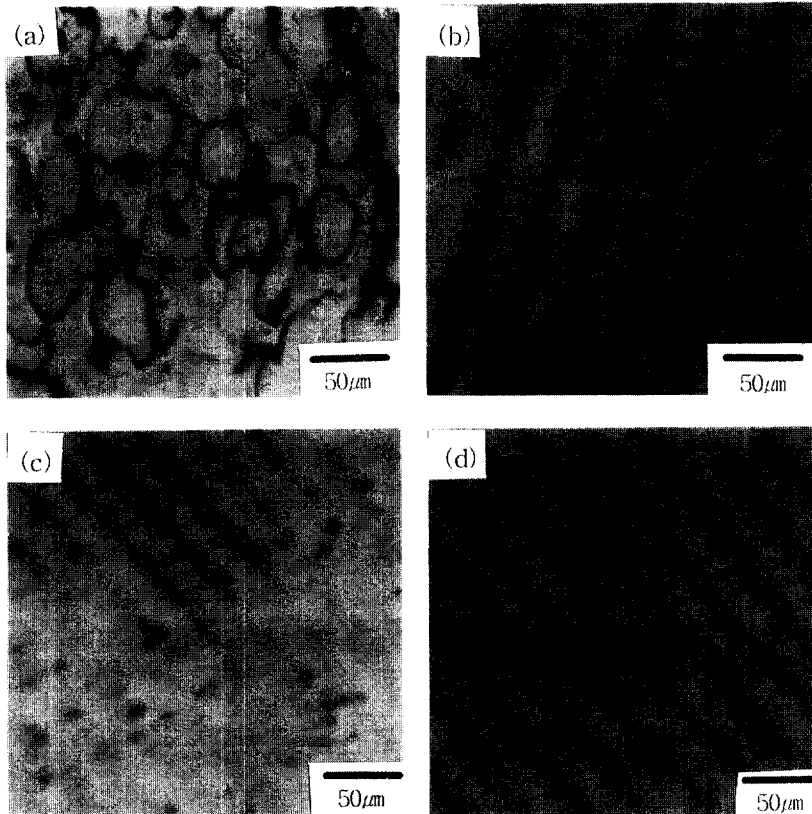


Fig. 3. Photomicrographs of the surface grown at the various temperature: (a)  $620^\circ\text{C}$ , (b)  $630^\circ\text{C}$ , (c)  $640^\circ\text{C}$ , (d)  $650^\circ\text{C}$ .

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 성장 온도에 따른 undoped InP 박막의 특성변화 온도에 따른 InP 에피층의 특성변화를 보기 위해

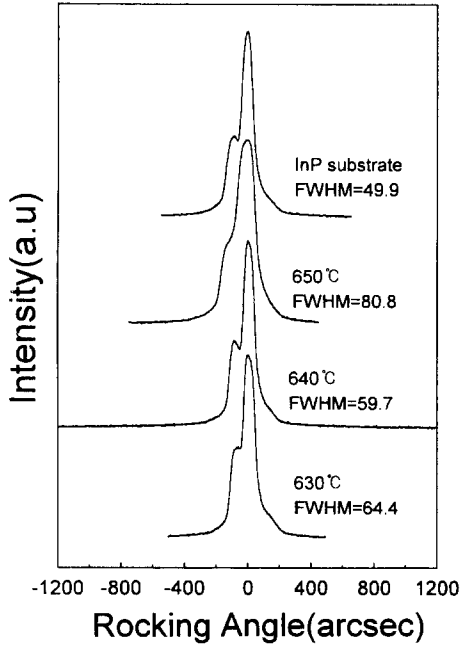


Fig. 4. Double crystal rocking curve of u-InP epilayer at the various growth temperature.

$\text{PCl}_3/\text{H}_2$  몰비를  $3.0 \times 10^2$ 로 고정하고 성장온도를  $620^\circ\text{C}$ 에서  $650^\circ\text{C}$ 까지 변화시키며 성장하였다. 본 실험에서는  $620^\circ\text{C}$ 에서는 균일한 성장이 이루어지지 않았다. Fig. 2는  $640^\circ\text{C}$ 에서 성장한 u-InP 에피층의 단면 SEM 사진으로, 성장률은  $0.6 \mu\text{m}/\text{min}$ 로 측정되었다. 성장 온도에 따른 성장률은 모든 시편에 대해 stain etching이 이루어지지 않아 관찰할 수 없었다.

Fig. 3은 u-InP 에피층의 성장 온도에 따른 표면 형상 변화를 나타낸 것이다.  $620^\circ\text{C}$ 이하에서는 성장이 일어나지 못하였으며, 성장온도가  $640^\circ\text{C}$ 에서 표면 결함이 최소가 되는 것을 볼 수 있다. 표면결함의 원인으로서는 기

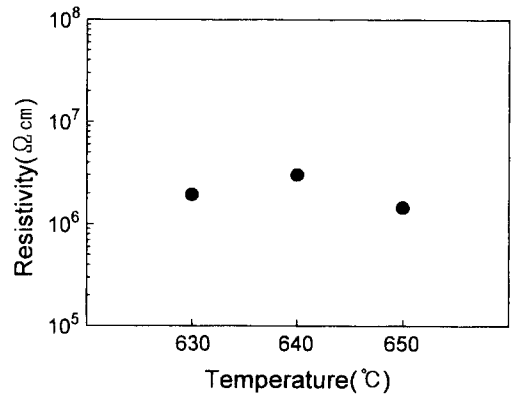


Fig. 6. Variation of the resistivity in u-InP epilayer with the growth temperature.

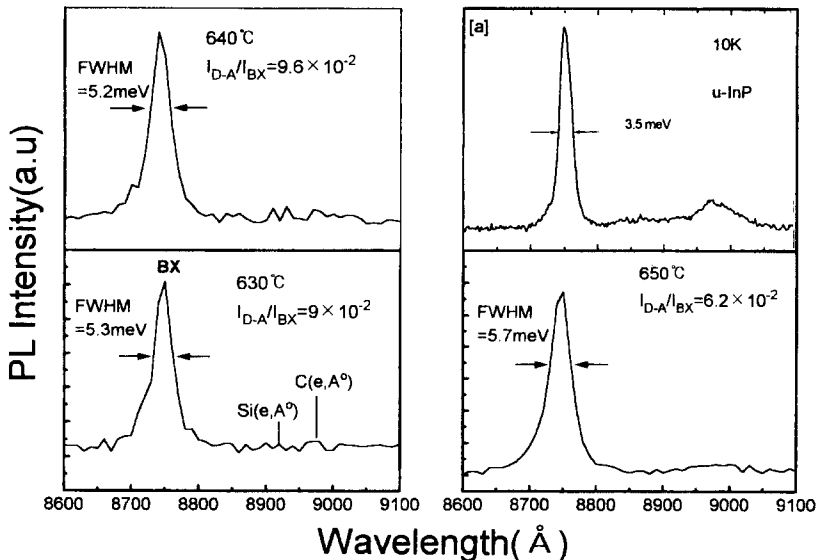
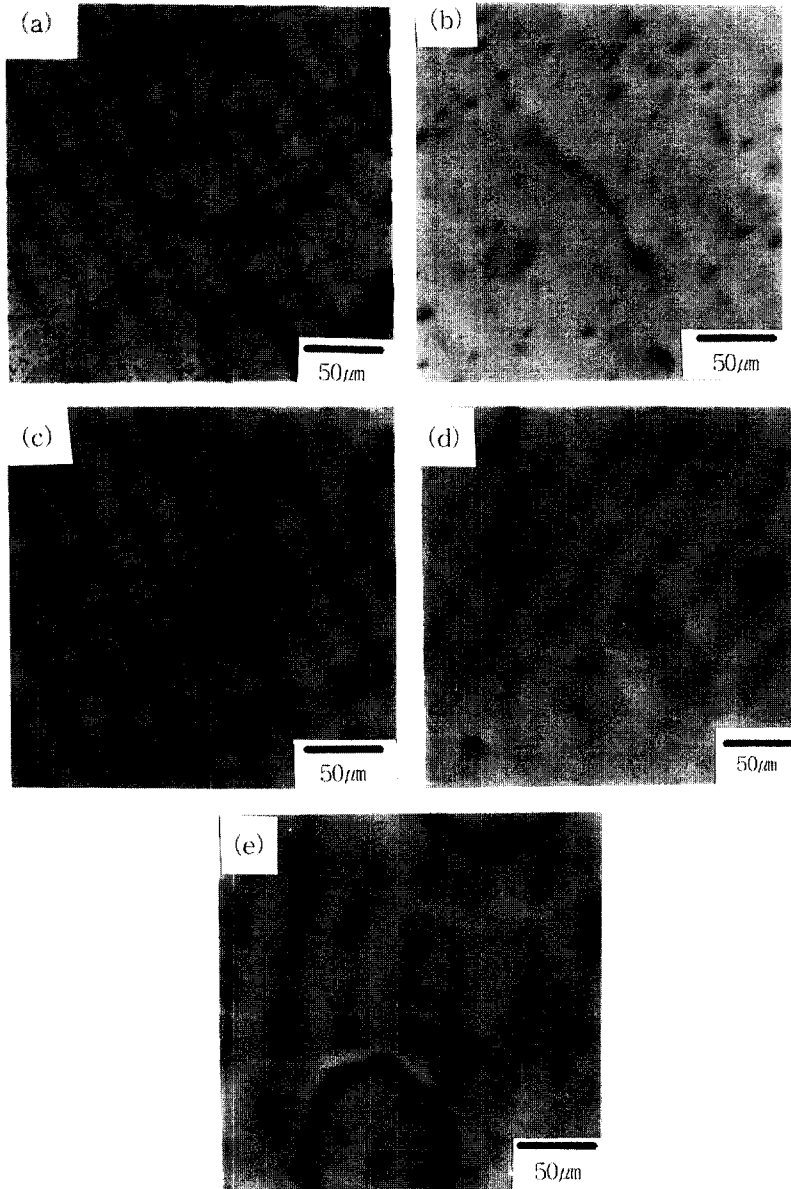


Fig. 5. Low temperature(10 K) PL spectrum of u-InP epilayer at the various growth temperature.

판의 결정학적 방향, In/P 비, 기판표면의 불순물 오염을 들 수 있다. 본 실험에서는 에피층의 표면결함이 기판의 결정학적 방향에 기인한 것으로 생각된다. 사용한 기판의 방향은 (100) 방향이었는데, 일반적으로 이러한 기판 방향에서는 hillock이 생성된다고 알려져 있다<sup>7,8)</sup>. 이러한 기판의 결성학적 방향에 기인한 hillock은 기판의 방향을 (100)에서  $2^\circ \sim 5^\circ$  기울임으로써 제거할 수 있다<sup>7,8)</sup>.

성장온도에 따른 u-InP 에피층의 결정성을 분석하기 위해 DCXD 측정을 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다.  $640^\circ\text{C}$ 에서 성장한 InP 에피층의 반치폭이  $59.7 \text{ arcsec}$ 로 가장 낮은 값을 보였으며,  $49.9 \text{ arcsec}$ 인 기판의 반치폭과 비교해 볼 때 양질의 에피층이 성장한 것을 확인하였다.

Fig. 5는 성장온도에 따른 InP 에피층 유입된 불순물



**Fig. 7.** Photomicrographs of the surface grown at the various  $\text{PCl}_3$  molar fraction: (a)  $2.5 \times 10^{-2}$ , (b)  $3.0 \times 10^{-2}$ , (c)  $3.5 \times 10^{-2}$ , (d)  $4.0 \times 10^{-2}$ , (e)  $4.5 \times 10^{-2}$ .

을 확인하기 위해 저온 PL 측정 결과이다. PL 측정온도는 10 K이었고, 광원은 파장이 5145 Å인 Ar<sup>+</sup> 레이저를 사용하였고 측정시 레이저 power는 50 mW/cm<sup>2</sup>이었다. PL 스펙트럼에서 exciton peak은 8750 Å(1.417 eV)에 나타났다. Zhu<sup>9)</sup> 등은 3.8 K에서 PL 측정 결과 free exciton peak가 8730 Å, neutral donor bound exciton peak가 8741 Å, neutral acceptor bound exciton peak가 8760 Å로 분리됨을 보고하고 있으나, Fig. 5에서는 10 K에서 측정한 PL 스펙트럼이므로 측정온도의 영향으로 이러한 peak들이 완전히 분리되지 못하고, 8750 Å에서 unresolved bound exciton peak(BX)가 나타났다. Zhu<sup>9)</sup>, Roder<sup>10)</sup>, Buagjski<sup>11)</sup>, 한일기<sup>12)</sup>의 PL 측정결과에 따르면, 8940 Å과 9050 Å사이에서 donor-acceptor pair transition peak가 관찰되었다고 보고하였다. Roder<sup>10)</sup>에 의하면 박막내의 carrier concentration이 증가할수록  $I_{D-A}$ (donor-acceptor transition peak intensity)/ $I_{BX}$ (bound exciton intensity)의 값이 증가하는 것을 나타내고 있다. 본 실험에서 chloride VPE법으로 성장한 InP 에피층에서는  $I_{D-A}$ 가  $I_{BX}$ 에 비해 무시할 수 있을 정도로 작았다. VPE로 성장한 에피층의 PL 스펙트럼과 Fig. 5[a]<sup>12)</sup>의 chemical beam epitaxy(CBE)로 성장한 이동자 농도가  $6.8 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>인 InP 에피층의 PL 스펙트럼을 비교할 때  $I_{D-A}/I_{BX}$ 가 3~5배 정도 작았다. PL 스펙트럼을 비교할 때, VPE로 성장한 에피층의 이동자 농도가  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup>보다 작은 값을 가진다고 예상된다.

이동자 농도를 측정하기 위하여 Hall 측정, ECV 측정을 하였으나, 낮은 이동자 농도로 인해 측정 범위를 벗어나 신뢰성 있는 값을 얻지 못하였다. PL, Hall, ECV 측정을 통하여 undoped InP 박막의 이동자 농도가  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup>보다 이하인 것을 확인하였다.

Fig. 6은 four point probe method를 이용하여 성장온도에 따른 에피층의 비저항을 측정한 결과이다. 비저항의 측정은 van der pauw contact 간에 저항을 측정 한 후, 에피층의 두께와 contact 간의 거리를 이용하여 계산하였다. S.I InP 기판의 비저항이  $1.0 \times 10^6$  Ωcm인데 비해 성장된 640°C에서 성장한 InP 에피층은  $3 \times 10^6$  Ωcm로 더 높은 비저항을 나타내었다. 측정된 비저항과 이론적인 이동도를<sup>13,14)</sup> 통해 계산한 이동자농도는  $10^{10} \sim 10^{12}$  cm<sup>-3</sup>으로 추정된다.

### 3.2 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비 변화에 따른 InP 에피층의 특성변화

PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비에 따른 박막의 특성변화를 보기 위해 성

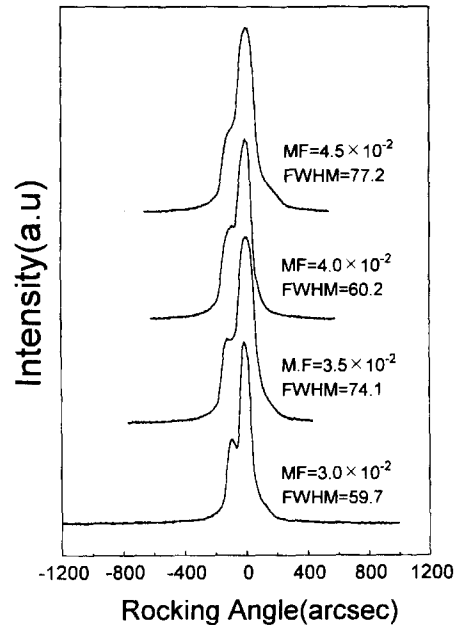


Fig. 8. Double crystal rocking curve of u-InP epilayer at the various PCl<sub>3</sub> molar fraction.

장온도를 640°C로 고정하고 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비를  $2.5 \times 10^{-2}$ 에서  $4.5 \times 10^{-2}$ 까지 변화시켰다. Fig. 7은 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비의 변화에 따른 표면형상을 나타낸 것이다. PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비가  $2.5 \times 10^{-2}$ 일 때는 균일한 성장이 일어나지 못하였고,  $3.0 \times 10^{-2}$ 에서 표면결함이 최소가 되었다. PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비가 증가할수록 hillock 등의 표면결함이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 Ashen<sup>15)</sup>의 실험 결과와 일치하는 것이다.

Fig. 8은 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비에 따른 DCXD 측정 결과이다. PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비가 증가할수록 반치폭이 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비가 증가할수록 표면결함이 증가하는 결과와 일치하고 있다.

Fig. 9는 PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 몰비 변화에 따른 저온 10 K PL 측정 결과이다. VPE로 성장한 에피층의 PL 스펙트럼과 Fig. 5[a]<sup>12)</sup>의 CBE로 성장한 이동자 농도가  $6.8 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>인 InP 에피층의 PL 스펙트럼을 비교할 때  $I_{D-A}/I_{BX}$ 가 최고 7배 정도 작았다.

PL 측정결과로부터 VPE로 성장한 u-InP 에피층의 이동자 농도는  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup>보다 이하인 것으로 예상된다. PL, Hall, ECV 측정결과로부터 이동자 농도가  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> 이하인 것으로 확인되었다.

Fig. 10은 four point probe method법을 이용하여 PCl<sub>3</sub>/

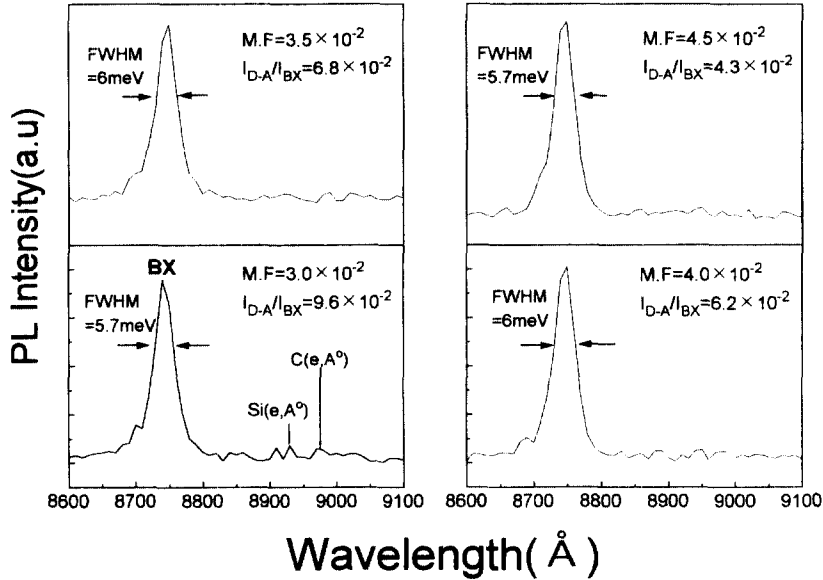


Fig. 9. Low temperature (10 K) PL spectrum of u-Inp epilayer at the various  $\text{PCl}_3$  molar fraction.

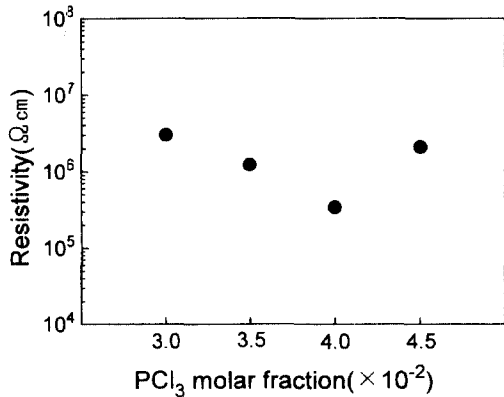


Fig. 10. Variation of the resistivity in u-InP epilayer with the  $\text{PCl}_3$  molar fraction.

$\text{H}_2$  몰비 변화에 따른 에피층의 비저항을 측정된 결과이다.  $\text{PCl}_3/\text{H}_2$  몰비가  $3.0 \times 10^{-2}$ 에서 비저항이  $3 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 으로 가장 높은 값을 나타내었고,  $\text{PCl}_3/\text{H}_2$  몰비의 변화에 따라서 에피층의 비저항은 크게 변하지 않았다.

#### 4. 결 론

In/ $\text{PCl}_3/\text{H}_2$ 계 chloride VPE법을 이용하여 반절연 InP 기판위에 undoped InP 에피층을 성장시켜 성장온도와  $\text{PCl}_3/\text{H}_2$  몰비 변화에 따른 에피층의 표면형상과 결정성

및 전기적 특성을 조사하였다. 광학현미경과 DCXD를 이용하여 성장한 에피층의 결정성을 조사한 결과, 성장온도가  $640^\circ\text{C}$ ,  $\text{PCl}_3/\text{H}_2$  몰비가  $3.0 \times 10^{-2}$ 일 때 표면결합이 최소가 되는 것을 알 수 있었다.  $640^\circ\text{C}$ 에서  $\text{PCl}_3/\text{H}_2$  몰비가 증가할수록 표면결합이 증가하는 경향을 나타내었다. PL 측정을 통해 성장한 모든 undoped InP 에피층에서 donor-acceptor transition peak intensity가 bound exciton peak intensity에 비해 무시할 수 있을 정도로 작았다. PL, Hall, ECV 측정 결과 성장한 모든 undoped InP 에피층에서 상온 이동자 농도가  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 보다 이하인 것으로 확인되었고, 비저항은 성장온도가  $640^\circ\text{C}$ ,  $\text{PCl}_3/\text{H}_2$  몰비가  $3.0 \times 10^{-2}$ 에서  $3 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 으로 가장 높은 값을 나타내었고, 이는 광발진 소자의 전류차단막으로 사용될 수 있을 만큼 높은 값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 96년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비에 의해 서울대학교 반도체 공동연구소의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. B. Hyder, J. Cryst. Growth **54**, 109 (1981).
2. V. Swaminathan, A. T. Macrander, In *Materials*

- aspects of GaAs and InP Based Structure* (New Jersey, 1991), Chap. 2.
3. R. C. Clarke and L. L. Taylor, *J. Cryst. Growth* **31**, 190 (1975).
  4. Masataka Hoshino et al., *Appl. Phys. Lett.* **48**, 186 (1986).
  5. L. L. Taylor and D. A. Anderson, *J. Cryst. Growth* **64**, 55 (1983).
  6. R. C. Clarke, *Solid State Comm.* **8**, 1125 (1970).
  7. R. C. Clarke et al., *J. Cryst. Growth* **54**, 88 (1981).
  8. G. H. Olsen et al., *J. Cryst. Growth* **59**, 654 (1982).
  9. L. D. Zhu et al., *J. Appl. Phys.* **57**, 5486 (1985).
  10. O. Roder et al., *J. Phys. Chem. Solids.* **31**, 2656 (1970).
  11. M. Bugajki and W. Lewandowski, *J. Appl. Phys.* **57**, 521 (1985).
  12. 한일기, CBE법으로 성장된 반도체 광소자의 황처리 특성, 연세대학교 물리학과 박사 학위 논문, 18 (1996).
  13. W. Walukiewicz et al., *J. Appl. Phys.* **51**, 2659 (1980).
  14. M. Gliskman and K. Weiser, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 728 (1958).
  15. J. Ashen et al., *J. Cryst. Growth* **60**, 225 (1982).