

## Влияние состава кристаллов $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ на их диэлектрические характеристики и параметры локализованных состояний

© С.Н. Мустафаева<sup>1</sup>, М.М. Асадов<sup>2</sup>, Э.М. Керимова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Институт химических проблем НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

E-mail: solmust@gmail.com

(Поступила в Редакцию 13 мая 2013 г.)

В кристаллах  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  различного состава изучены частотные зависимости действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan \delta$ ) и ас-проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) в области частот  $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$  Hz. Установлено, что в изученных кристаллах имеет место релаксационная дисперсия  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Изучено влияние содержания эрбия в кристаллах на их диэлектрические коэффициенты. В области высоких частот ас-проводимость монокристаллов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  подчинялась закономерности  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ , характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены параметры локализованных в запрещенной зоне  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  состояний, а также влияние состава кристаллов на эти параметры.

### 1. Введение

В настоящее время активно развивается направление по поиску новых полупроводниковых материалов на основе тройных и четверных слоистых халькогенидных систем, в частности, на основе соединений типа  $Pb^{III}C_2^{VI}$  с различными модификациями кристаллической структуры и высокой фоточувствительностью. Одним из представителей этого класса материалов является соединение  $TiGaSe_2$ , которое представляет широкозонный слоистый полупроводник  $p$ -типа и обладает широким спектром практически важных физических характеристик, таких как высокая фото- и рентгеночувствительность [1–9]. В [1–3] изучена прыжковая проводимость монокристаллов  $TiGaSe_2$  как на постоянном, так и на переменном токе. В [4,5] приведены результаты изучения влияния  $\gamma$ -радиации на проводимость и диэлектрические характеристики монокристаллов  $TiGaSe_2$ . В [6–8] изучено влияние интеркалирования литием на электрические, фотоэлектрические, оптические и рентгенодифракционные свойства монокристаллов  $TiGaSe_2$ .

Наблюдаемые для полупроводника  $TiGaSe_2:Me$  ( $Me$  — металл) эффекты легирования являются малоизученными и представляют интерес для получения новых материалов электроники. В процессе легирования полупроводников физические свойства зависят от того, какое положение займет легирующая примесь. В тройных полупроводниках вопрос о путях замещения атомами металлов катионных позиций до конца не изучен.

В [2,3,9] были изучены электрические и диэлектрические свойства синтезированных монокристаллов  $TiGa_{1-x}Fe_xSe_2$ . Установлено, что частичное замещение в кристалле  $TiGaSe_2$  галлия железом приводит к уменьшению удельного сопротивления и диэлектрической проницаемости. Катионное замещение  $Ga^{3+}$  легирующими

металлами в  $TiGaSe_2$  обусловлено тем, что в структуре кристалла исходные элементы имеют следующую степень окисления:  $Ti^+$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Se^{2-}$ .

Исходя из этого проведенная нами оценка растворимости эрбия в решетке  $TiGaSe_2$  с учетом известных эффективных ионных радиусов атомов указывает на то, что радиус внедряющегося атома примеси  $Er^{3+}$  (1.03 Å) ближе к радиусу  $Ga^{3+}$  (0.76 Å), чем к радиусу  $Ti^{1+}$  (1.64 Å), т.е. частичное замещение галлия эрбием в слоистых кристаллах  $TiGaSe_2$  соответствует условию образования раствора замещения.

Цель настоящей работы — изучение электрических и диэлектрических свойств полученных разбавленных твердых растворов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  ( $x = 0, 0.001, 0.005$  и  $0.01$ ) в переменных электрических полях радиочастотного диапазона.

### 2. Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов использовались особо чистые химические элементы:  $Ti$  (Тл 00),  $Ga$  (Ga 5N),  $Se$  (осч 16-5) и  $Er$  (99.99%).  $TiGaSe_2$  и твердые растворы  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  ( $x = 0.001, 0.005$  и  $0.01$ ) синтезировались из взятых в стехиометрических соотношениях химических элементов путем непосредственного их сплавления в вакуумированных до  $10^{-3}$  Pa кварцевых ампулах. С целью гомогенизации образцов их отжигали в вакууме при 750 K в течение 120 h. Завершенность синтеза и гомогенность полученных образцов, а также их индивидуальность контролировали методами дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа (РФА) с сопоставлением полученных данных с литературными. Из полученных образцов на основе  $TiGaSe_2$  были выращены монокристаллы  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  с использованием метода Бридж-

мена [10]. Выращенные монокристаллы  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  ( $x = 0, 0.001, 0.005$  и  $0.01$ ) были слоистыми и легко скалывались по базисной плоскости. Из выращенных монокристаллов были изготовлены образцы для РФА. Анализ образцов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  проведен на порошковом автодифрактометре типа D8-ADVANCE в режиме  $0.5 < 2\theta < 80^\circ$  ( $CuK\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) при  $40 \text{ kV}$  и  $40 \text{ mA}$ . Полученные рентгенодифракционные данные обработаны и уточнены с помощью программ EVA и TOPAZ. При обработке рентгеновских данных для кристаллов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  было установлено, что структура  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  имеет моноклинную симметрию,  $a = 10.744 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.773 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.623 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.04^\circ$ ,  $z = 16$ ,  $\rho = 6.446 \text{ g/cm}^3$ . Используемое количество примесного элемента Er ( $x = 0, 0.001, 0.005$  и  $0.01$ ) мало влияет на значение параметров решетки (для  $TiGaSe_2$   $a = 10.772 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.771 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.636 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.6^\circ$ ,  $z = 16$ ).

Образцы из  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов была использована серебряная паста. Толщина кристаллических образцов из  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  составляла  $140\text{--}180 \mu\text{m}$ . Диэлектрические коэффициенты образцов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  измерены резонансным методом с помощью куметра TESLA VM 560. Диапазон частот переменного электрического поля составлял  $f = 5 \cdot 10^4\text{--}3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ .

В процессе электрических измерений образцы помещались в экранированную камеру. Все измерения проведены при  $300 \text{ K}$ . Амплитуда приложенного к образцам переменного электрического поля соответствовала омической области вольт-амперной характеристики. Точность определения резонансных значений емкости и добротности ( $Q = 1/\text{tg } \delta$ ) измерительного контура ограничена ошибками, связанными со степенью разрешения отсчетов по приборам. Градуировка конденсатора имела точность  $\pm 0.1 \text{ pF}$ . Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости  $\pm 0.2 \text{ pF}$ , а по добротности —  $\pm 1.0\text{--}1.5$  деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли  $3\text{--}4\%$  для  $\epsilon'$  и  $7\%$  для  $\text{tg } \delta$  [2,3].

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  кристаллов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  различного состава ( $x = 0, 0.001, 0.005$  и  $0.01$ ). Как следует из этого рисунка в кристалле  $TiGaSe_2$  (кривая 1) имеет место сильная частотная дисперсия  $\epsilon'$ . Так, с увеличением частоты от  $50 \text{ kHz}$  до  $35 \text{ MHz}$  значение  $\epsilon'$  уменьшалось почти в 5 раз. Наиболее крутой спад  $\epsilon'$  наблюдался при сравнительно низких частотах ( $5 \cdot 10^4\text{--}3.2 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ ). В диапазоне частот  $3.2 \cdot 10^6\text{--}3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$  величина  $\epsilon'$  практически не зависела от частоты. По мере увеличения содержания эрбия в кристаллах частотная дис-

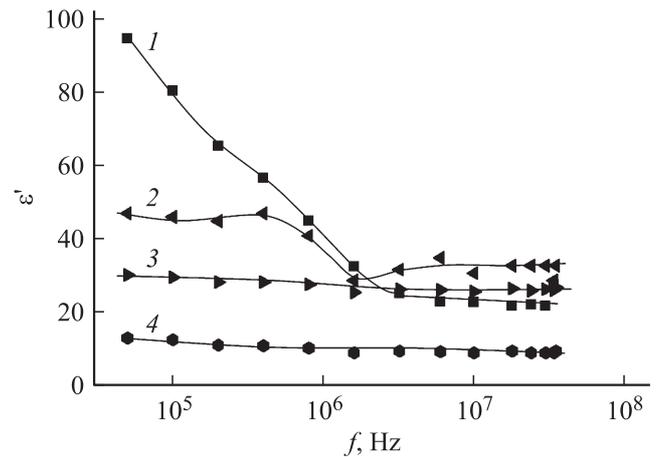


Рис. 1. Частотная дисперсия действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ .  $x = 0$  (1),  $0.001$  (2),  $0.005$  (3) и  $0.01$  (4).  $T = 300 \text{ K}$ .

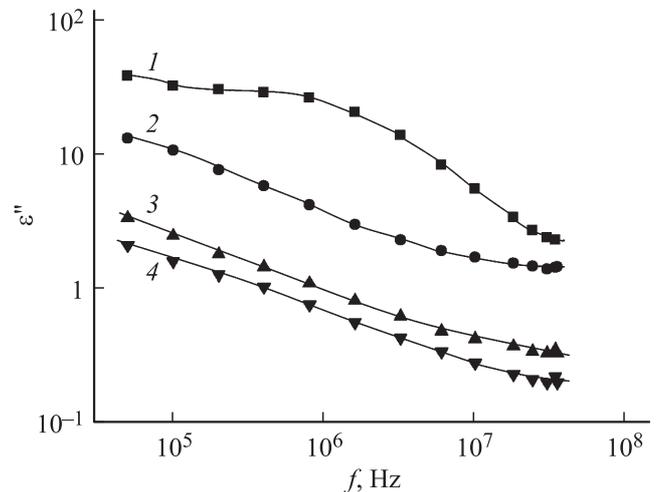
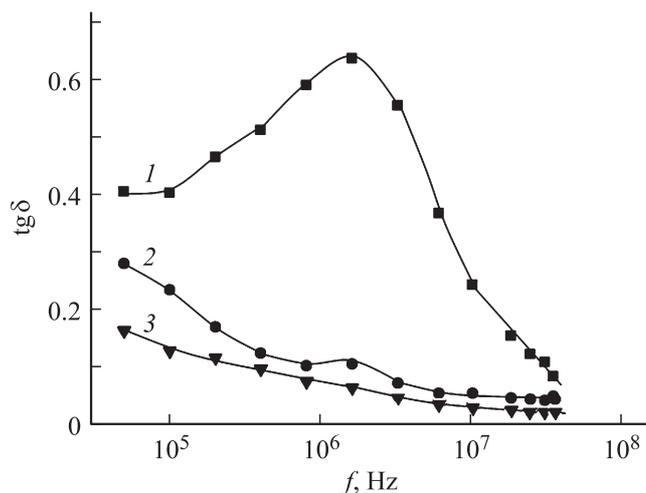


Рис. 2. Частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ .  $x = 0$  (1),  $0.001$  (2),  $0.005$  (3) и  $0.01$  (4).  $T = 300 \text{ K}$ .

персия  $\epsilon'$  ослабевала, и для состава  $TiGa_{0.99}Er_{0.01}Se_2$  наблюдалась очень слабая зависимость  $\epsilon'$  от частоты (рис. 1, кривая 4).

На рис. 2 приведены частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon''$ ) кристаллов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ . В отличие от  $\epsilon'$  величина  $\epsilon''$  для всех составов проявляла ощутимую частотную дисперсию. В нелегированных кристаллах  $TiGaSe_2$   $\epsilon''$  с увеличением частоты вплоть до  $35 \text{ MHz}$  уменьшалась в 15 раз, а в твердых растворах  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  ( $x = 0.001, 0.005$  и  $0.01$ )  $\epsilon''$  уменьшалась с частотой примерно на порядок.

Важной характеристикой материала является частотная зависимость диэлектрических потерь, которая определяется не только структурой материала, но и нали-

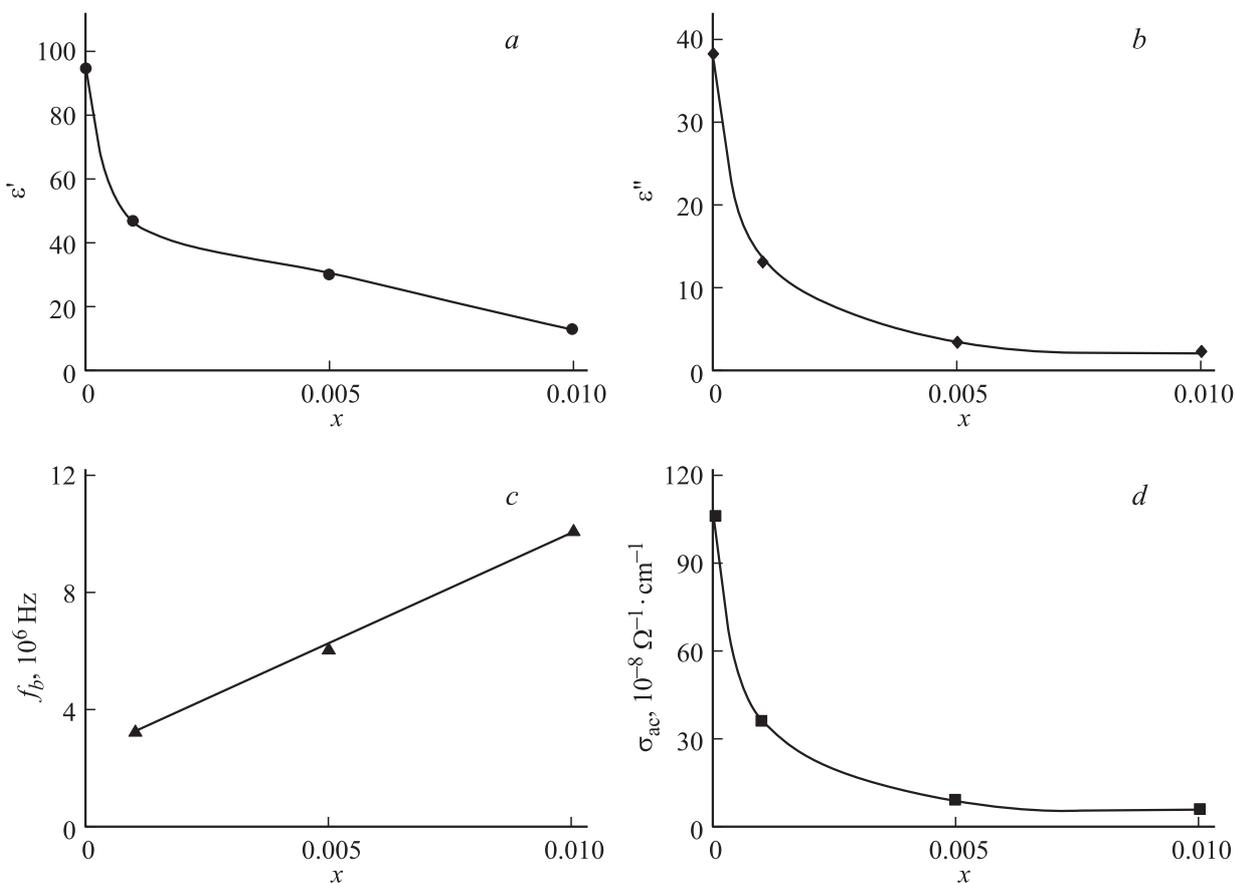


**Рис. 3.** Частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь в кристаллах  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ .  $x = 0$  (1), 0.001 (2), 0.01 (3).

чем и составом примесей. В диэлектриках и сегнетоэлектриках обычно диэлектрические потери высоки в области мегагерцевых частот, что связывается с установлением доменной поляризации.

На рис. 3 представлена частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь в твердых растворах  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  различного состава. Характерной особенностью зависимости  $\text{tg } \delta(f)$  в  $\text{TlGaSe}_2$  является наличие максимума при частоте  $f = 1.6 \cdot 10^6$  Hz. Добавление в кристаллы  $\text{TlGaSe}_2$  незначительного количества Er ( $x = 0.001$ ) приводило к сглаживанию этого максимума (рис. 3, кривая 2), а для состава с максимальным содержанием эрбия ( $x = 0.01$ ) вообще не наблюдалось никакой особенности при указанной частоте (рис. 3, кривая 3). Наличие максимума на кривой  $\text{tg } \delta(f)$  свидетельствует о релаксационных потерях в  $\text{TlGaSe}_2$ . Экспериментально определенное время релаксации составляет  $\tau_r = 6.3 \cdot 10^{-7}$  s. В твердых растворах  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  во всей изученной области частот ход зависимости  $\text{tg } \delta(f)$  соответствует механизму потерь на электропроводность [11].

Приведенные на рис. 1–3 результаты отражали частотные зависимости диэлектрических коэффициентов твердых растворов  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ . Представляло интерес проследить зависимости этих параметров кристаллов  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  от концентрации эрбия в них. На рис. 4, *a* и *b* показаны такие зависимости для  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Обе зависимости построены для случая, когда



**Рис. 4.** Зависимости действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости при  $f = 5 \cdot 10^4$  Hz (*a*, *b*), граничной частоты начала прыжковой проводимости (*c*), ас-проводимости при  $f = 5 \cdot 10^4$  Hz (*d*) от состава кристаллов  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ .

Параметры локализованных состояний в кристаллах  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ , определенные с помощью высокочастотных электрических измерений

Состав кристалла	$N_F, eV^{-1} \cdot cm^{-3}$	$\tau, s$	$R, \text{Å}$	$\Delta E, eV$	$N_t, cm^{-3}$
1	2	3	4	5	6
$TiGaSe_2$	$7.5 \cdot 10^{18}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	240	$5 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{16}$
$TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ ( $x = 0.001$ )	$2.9 \cdot 10^{18}$	$5.3 \cdot 10^{-8}$	187	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^{16}$
$TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ ( $x = 0.005$ )	$1.5 \cdot 10^{18}$	$4.9 \cdot 10^{-8}$	185	$5.2 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{16}$
$TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ ( $x = 0.01$ )	$1.2 \cdot 10^{18}$	$4.4 \cdot 10^{-8}$	184	$6.4 \cdot 10^{-2}$	$7.7 \cdot 10^{16}$

частота переменного электрического поля составляла  $f = 5 \cdot 10^4$  Hz (при более высоких частотах указанные зависимости ослабевали). Как видно из рис. 4, *a* и *b* наиболее высокие значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  наблюдались для монокристалла  $TiGaSe_2$ , а по мере возрастания концентрации эрбия в них  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  существенно уменьшались. Так,  $\epsilon'$  уменьшалась в 7.4 раза, а  $\epsilon''$  — в 18 раз.

Изучена также проводимость кристаллов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  в переменных электрических полях (ас-проводимость) (рис. 5). Характерной особенностью указанных зависимостей  $\sigma_{ac}(f)$  для кристаллов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  ( $x = 0.001, 0.005$  и  $0.01$ ) является то, что при сравнительно низких частотах  $\sigma_{ac} \sim f^{0.6}$ , а при высоких частотах  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ . Зависимость  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  характерна для механизма прыжковой проводимости вблизи уровня Ферми [12]. Граничная частота ( $f_b$ ), начиная с которой проводимость изученных кристаллов становится прыжковой, линейно смещается в сторону более высоких частот по мере возрастания концентрации эрбия (рис. 4, *c*). В нелегированном монокристалле  $TiGaSe_2$  область частот, при которых

наблюдается прыжковая проводимость, составляет  $5 \cdot 10^4 - 1.6 \cdot 10^6$  Hz. Экспериментальные возможности не позволили нам определить  $f_b$  для монокристалла  $TiGaSe_2$  (для  $TiGaSe_2$   $f_b < 5 \cdot 10^4$  Hz, т.е. меньше нижнего предела измерений). При  $f > 1.6 \cdot 10^6$  Hz ас-проводимость  $TiGaSe_2$  слабо зависела от частоты.

Из рис. 5 следует, что по мере роста концентрации эрбия в кристаллах  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  их ас-проводимость уменьшается во всем изученном диапазоне частот. Построенная зависимость  $\sigma_{ac}$  от  $x$  при  $f = 5 \cdot 10^4$  Hz показана на рис. 4, *d*, из которого следует, что значение  $\sigma_{ac}$  уменьшается в 18 раз по мере роста  $x$  от 0 до 0.01. Полученные нами зависимости  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  в  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ , как было отмечено выше, свидетельствуют о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [12],

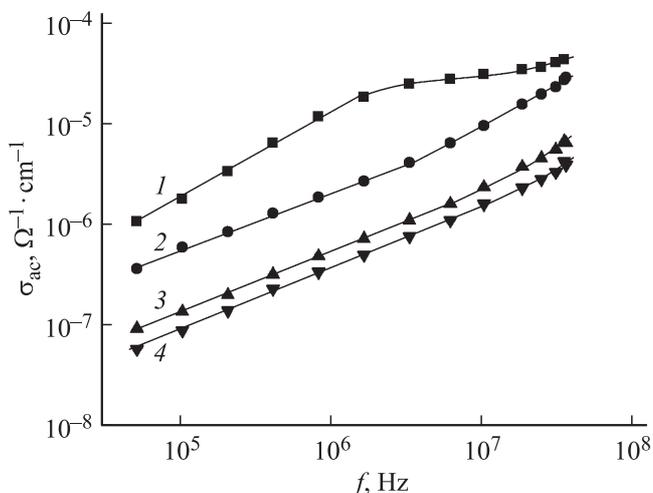
$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[ \ln \left( \frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_F$  — плотность состояний вблизи уровня Ферми,  $a = 1/\alpha$  — радиус локализации,  $\alpha$  — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ,  $v_{ph}$  — фононная частота.

Согласно формуле (1), ас-проводимость зависит от частоты как  $f[\ln(v_{ph}/f)]^4$ , т.е. при  $f \ll v_{ph}$  величина  $\sigma_{ac}$  пропорциональна  $f^{0.8}$ . Используя формулу (1), по экспериментально найденным значениям  $\sigma_{ac}(f)$  мы вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленные значения  $N_F$  для кристаллов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$  приведены в таблице. При вычислениях  $N_F$  значение  $v_{ph}$  взято равным  $10^{12}$  Hz, а за радиус локализации принято значение  $a = 34 \text{ Å}$ , полученное экспериментально для монокристалла GaSe [13].

По теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков ( $R$ ) определяется по следующей формуле:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left( \frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (2)$$



**Рис. 5.** Частотно-зависимая ас-проводимость кристаллов  $TiGa_{1-x}Er_xSe_2$ .  $x = 0$  (1), 0.001 (2), 0.005 (3) и 0.01 (4).  $T = 300$  K.

Вычисленные по формуле (2) значения  $R$  для кристаллов  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  также указаны в таблице. Эти значения  $R$  примерно в 5.5–7 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в изученных кристаллах. Знание значения  $R$  позволило определить среднее время прыжков в  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  (третий столбец таблицы):

$$\tau^{-1} = v_{\text{ph}} \exp(-2\alpha R). \quad (3)$$

По формуле [12]

$$\Delta E = 3/2\pi R^3 \cdot N_{\text{F}} \quad (4)$$

в  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний (пятый столбец таблицы), а по формуле

$$N_t = N_{\text{F}}\Delta E \quad (5)$$

определена концентрация глубоких ловушек в  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ , ответственных за ас-проводимость (последний столбец таблицы). Как видно из таблицы, с увеличением концентрации эрбия в кристаллах  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний уменьшается. Это происходит, по-видимому, за счет размытия энергетической полосы локализованных состояний. Однако при этом концентрация носителей заряда на глубоких уровнях ( $N_t$ ) в  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  увеличивается. С повышением концентрации эрбия в кристаллах  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  среднее время и расстояние прыжков уменьшались (см. таблицу).

#### 4. Заключение

Методом прямого синтеза из исходных элементов получены твердые растворы  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0.001, 0.005$  и  $0.01$ ) на основе слоистого соединения  $\text{TlGaSe}_2$ . Экспериментальные результаты по изучению частотной дисперсии диэлектрических коэффициентов и проводимости кристаллов  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  различного состава позволили установить релаксационный характер дисперсии действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, природу диэлектрических потерь, прыжковый механизм переноса заряда, оценить параметры локализованных состояний, такие как плотность состояний вблизи уровня Ферми и их энергетический разброс, среднее время и расстояние прыжков, а также концентрацию глубоких ловушек. Установлено, что по мере увеличения концентрации эрбия в кристаллах  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  действительная и мнимая составляющие их комплексной диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь и ас-проводимость уменьшались, а граничная частота, начиная с которой в изученных кристаллах наблюдалась прыжковая проводимость, линейно увеличивалась. Рост концентрации эрбия в  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$  приводил к

уменьшению среднего расстояния и времени прыжков, а также к увеличению концентрации носителей заряда в запрещенной зоне, ответственных за прыжковую проводимость на переменном токе.

#### Список литературы

- [1] С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов. ФТТ **40**, 1, 48 (1998).
- [2] S.N. Mustafaeva, A.I. Hasanov. Power Eng. Probl. **1**, 101 (2005).
- [3] С.Н. Мустафаева. Журнал радиоэлектроники **5**, 11 (2008).
- [4] А.У. Шелег, К.В. Иодковская, Н.Ф. Курилович. ФТТ **40**, 7, 1328 (1998).
- [5] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.А. Исмаилов. Прикладная физика **3**, 19 (2012).
- [6] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов. Неорган. материалы **33**, 7, 790 (1997).
- [7] С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, Н.З. Гасанов. ФТП **32**, 2, 145 (1998).
- [8] S.N. Mustafaeva, V.A. Ramazanzade, M.M. Asadov. Mater. Chem. Phys. **40**, 2, 142 (1995).
- [9] С.Н. Мустафаева, А.И. Гасанов. ФТТ **46**, 11, 1937 (2004).
- [10] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, С.Б. Кязимов, Н.З. Гасанов. Неорган. материалы **48**, 10, 1110 (2012).
- [11] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. Материалы электронной техники. Высш. шк., М. (1986). 368 с.
- [12] N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic processes in non-crystalline materials. Clarendon, Oxford (1971). [Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974). 472 с.]
- [13] С.Н. Мустафаева. Неорган. материалы **30**, 5, 619 (1994).