

Влияние облучения электронами на фазово-неоднородную наноскопическую структуру и спектр фундаментального поглощения монокристалла оксида меди CuO

© Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, А.С. Москвин*, В.Л. Арбузов, А.С. Овчинников*,
Н.М. Чеботаев, А.А. Самохвалов

* Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 16 июня 1997 г.)

Спектры оптического поглощения монокристаллов оксида меди CuO после облучения электронами с энергией 5 MeV обнаруживают уменьшение поглощения в области края фундаментальной полосы при 1.7 eV, соответствующей переходу с переносом заряда $b_{1g} \rightarrow e_u$ в кластерах CuO_4^{6-} . Одновременно наблюдается рост поглощения в среднем ИК-диапазоне и в области высоких энергий с центром при 2.9 eV. Экспериментальные результаты интерпретируются в рамках представлений о фазово-неоднородной наноскопической структуре медных оксидов, возникающей вследствие роста числа зародышей фазы полярных центров (CuO_4^{5-} , CuO_4^{7-}) под влиянием облучения.

Медные оксиды продолжают вызывать неослабевающий интерес исследователей не только в связи с проблемой высокотемпературной сверхпроводимости, но и как объекты фундаментальных исследований природы физических свойств оксидов переходных металлов.

Для объяснения необычного физического поведения медных оксидов в работах [1–4] была предложена модель полярных ян-теллеровских (ЯТ) центров. В рамках этой модели медные оксиды на основе CuO_4 -кластеров рассматриваются как системы, неустойчивые относительно реакции диспропорционирования типа



с образованием системы полярных ЯТ-центров CuO_4^{5-} (дырочный центр) и CuO_4^{7-} (электронный центр), отличающихся "локальным бозоном" — парой электронов, связанных в полностью заполненной молекулярной оболочке [1–4]. Таким образом, фаза полярных центров может рассматриваться как система локальных бозонов, движущихся в решетке дырочных полярных ЯТ-центров, — обобщенный квантовый решеточный Бозе-газ. Низкий порог реакции диспропорционирования и ЯТ-природа полярных центров (в частности, энергия ЯТ-стабилизации и высокая поляризуемость) способствуют их устойчивости. Центрами зародышеобразования новой фазы полярных центров являются в общем случае локальные неоднородности потенциала, образуемые неизоэлектронным замещением ($\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ в $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$), межузельным кислородом в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, ионами кислорода и (или) кислородными вакансиями в CuO_x -цепочках в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, которые служат своеобразными ядрами зародыша или центра зарядовой неоднородности (CI-центр). Определенная естественная концентрация центров зародышеобразования и зародышей фазы полярных центров существует и в

"чистых" незамещенных оксидах La_2CuO_4 , Nd_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Эта ситуация характерна и для простейшего монооксида меди CuO.

CI-центр имеет слоистую структуру: "сердцевину" с локализованными в ней в зависимости от заряды "ядра" электронными или дырочными центрами, внешнюю оболочку с зарядовым упорядочением полярных центров, а также промежуточный слой с возможным образованием сверхпроводящего конденсата локальных бозонов [4]. Такой "сэндвич" имеет малые наноскопические размеры порядка нескольких нанометров, что мешает их прямому обнаружению методами рентгеновской или нейтрон-дифракции. Тем не менее результаты ряда недавних экспериментальных исследований методами сканирующей туннельной микроскопии (STM) [5] и спектроскопии (STS) [6], а также прецизионных нейтронных измерений медного оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [7] могут быть интерпретированы как прямое обнаружение наноскопических CI-центров. Центры зарядовой неоднородности образуют своеобразные квазиатомы, квазимолекулы, которые и определяют сложную "наноскопическую" фазово-неоднородную структуру реальных оксидов меди. Именно с этой структурой может быть связан ряд необычных свойств медных оксидов, включая и высокотемпературную сверхпроводимость.

Для системы CI-центров в полупроводниковой фазе медных оксидов характерно появление полос поглощения в среднем ИК-диапазоне, "лишних" линий в рамановских и ИК-спектрах, эффектов неравновесности, метастабильности, невоспроизводимости результатов, аномалий статических и динамических упругих свойств (тепловое расширение, затухание ультразвука и т.д.) и многих других примеров своеобразного псевдопримесного поведения [3]. Исследование фазовой неоднородности и наноскопической структуры в медных оксидах представляет несомненный фундаментальный и прикладной интерес.

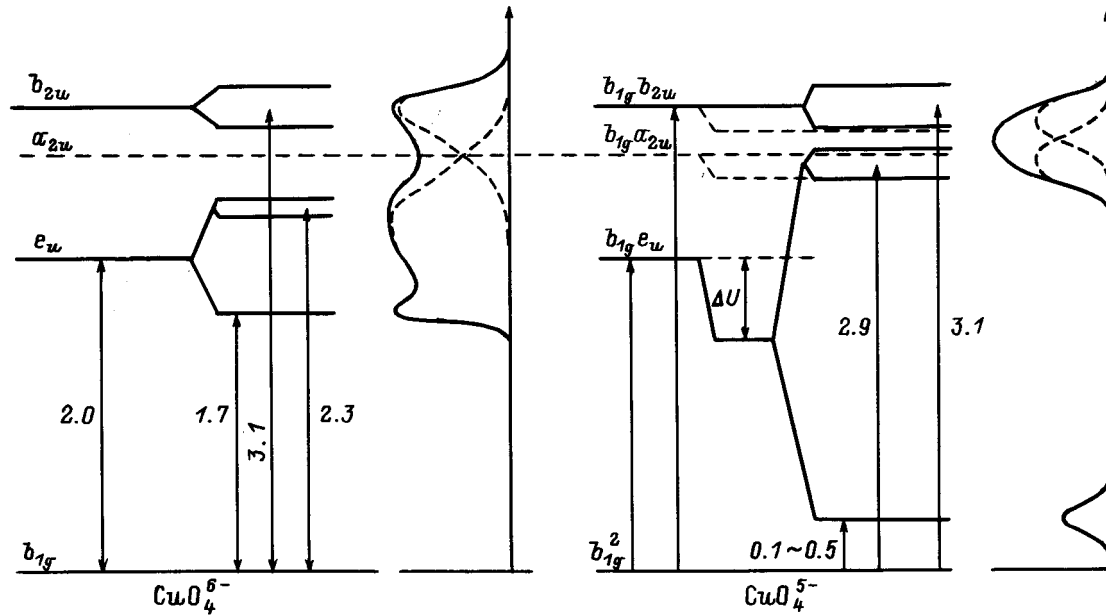


Рис. 1. Схема энергетических уровней кластеров CuO_4^{6-} (исходный центр) и CuO_4^{5-} (дырочный полярный центр), иллюстрирующая корреляционный эффект нежесткого атомного остова для e_u -орбиталей (корреляционное расщепление) и формирование спектра оптического поглощения фазово-неоднородного оксида меди. Стрелками указаны разрешенные переходы с переносом заряда. Штризовыми линиями отмечены a_{2u} -уровень, а также возможное корреляционное смещение высокоэнергетических состояний.

1. Корреляционные эффекты и оптическое поглощение в фазово-неоднородном оксиде меди

Среди разнообразных методов исследования фазовой неоднородности особое значение имеют оптические методы, которые в ряде случаев позволяют получать не только интегральную информацию, но и выделять вклады отдельных фаз и зародышей.

Специфической особенностью медных оксидов, играющей принципиальную роль не только в формировании оптического спектра, но и всего широкого комплекса необычных физических свойств, является наличие аномально большого корреляционного эффекта, характерного для преимущественно кислородных состояний и связанного с зависимостью $O2p$ -состояний от плотности дырок в $2p$ -оболочке. В [8] для описания такого корреляционного эффекта "нежесткого анионного базиса" (nonrigid anionic background) предложено ввести два типа кислородных состояний (условно локализованных и делокализованных, сильно и слабо коррелированных), а также использовать псевдоспиновый формализм с эффективным гамильтонианом кислородной орбитали типа

$$H_{\text{corr}} = \omega_1(n_h) \hat{\sigma}_z + \omega_2(n_h) \hat{\sigma}_x,$$

где $\hat{\sigma}$ — матрицы Паули, а корреляционные параметры $\omega_1(n_h)$ и $\omega_2(n_h)$ предполагаются зависящими от n_h (n_h — число дырок в $O2p$ -оболочке). Корреля-

ционный эффект нежесткого анионного остова приводит к своеобразному корреляционному расщеплению ($2[\omega_1^2 + \omega_2^2]^{1/2}$) кислородных орбиталей и "экситонно-зонной" структуре состояний. На рис. 1 схематически представлен энергетический спектр исходного ("однодырочного") кластера CuO_4^{6-} и "двухдырочного" кластера CuO_4^{5-} (дырочный полярный центр) с учетом корреляционного расщепления для чисто кислородных e_u -орбиталей. Большая величина корреляционного эффекта именно для e_u -орбиталей связана с наибольшей для них плотностью $O2p$ -дырок. Рост корреляционного расщепления для e_u -орбиталей при переходе к двухдырочной конфигурации связан с ростом при этом концентрации $O2p$ -дырок.

Корреляционное расщепление для e_u -состояний проявляется в экситонно-зонной структуре полосы, определяющей край фундаментального поглощения оксида меди CuO , и действительно наблюдается экспериментально [9].

Отметим, что фактически рассматриваемый корреляционный эффект является следствием простого факта роста устойчивости системы в ряду $O^{2-} \rightarrow O^{1-} \rightarrow O^0$.

Наряду с корреляционным эффектом нежесткого анионного остова в случае дырочного полярного центра CuO_4^{5-} наблюдается и корреляционный эффект чисто электростатической природы [2], приводящий к дополнительному сближению термов конфигурации b_{1g}^2 (синглет Занга-Райса) и конфигурации $b_{1g}e_u$.

Итогом действия двух корреляционных эффектов является возникновение квазивыворждения в основном

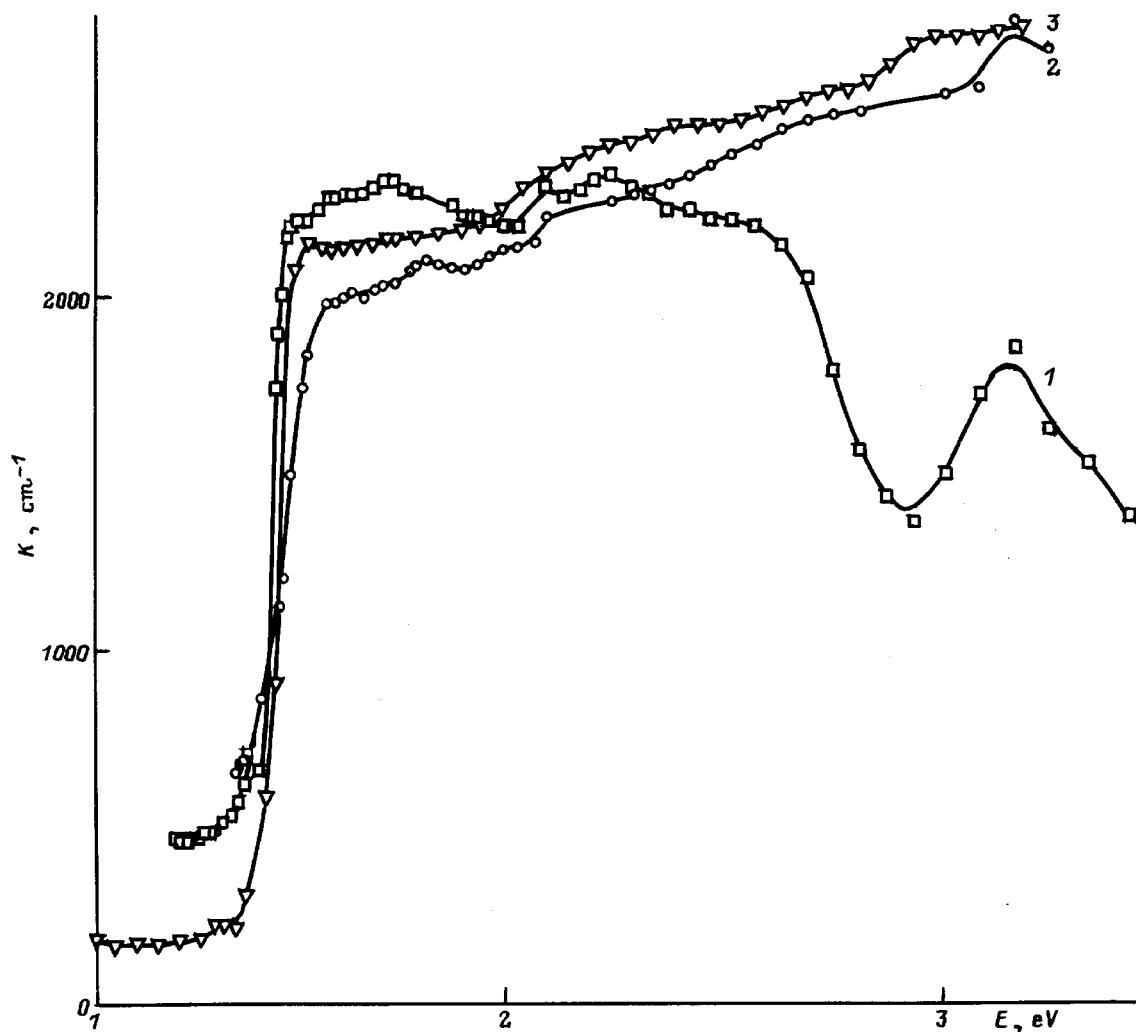


Рис. 2. Спектры оптического поглощения монокристаллов CuO в естественном свете при $T = 300$ К. 1 — необлученный образец, плоскость (110), 2 — облученный электронами образец, плоскость (110), 3 — необлученный и неориентированный образец.

состоянии дырочного центра, приводящее к псевдо-эффекту Яна–Теллера [1–4] и сильным электронно-колебательным корреляциям. Оптическим портретом полярного центра является полоса поглощения в среднем ИК-диапазоне (MIR-band). Такие полосы действительно наблюдаются в оксиде меди CuO в области 0.1–0.2 eV и являются важным аргументом в пользу существования зародышей фазы полярных центров [2,3].

2. Влияние облучения электронами на спектр фундаментального поглощения оксида меди CuO. Экспериментальные результаты и обсуждение

Существование зародышей полярных центров объясняет большую совокупность явлений, наблюдаемых в медь-кислородных соединениях [2–4]. Без допирования в этих соединениях существуют естественные центры за-

родышеобразования (например кислородные вакансии). Допирование приводит к появлению новых центров зародышеобразования, и изменению размеров и формы зародышей и как следствие кардинально меняет свойства медь-кислородной системы вплоть до подавления антиферромагнетизма и возникновения сверхпроводящего состояния.

Ряд экспериментальных исследований [2,5–7,10–13] свидетельствует о существовании фазово-неоднородной наноскопической структуры и в монокристаллах оксида меди CuO, являющегося удобным модельным объектом для исследования полупроводниковой фазы медь-кислородных ВТСП. К сожалению, узость области гомогенности CuO не позволяет использовать традиционные для купратов типа La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ методы химического замещения для смещения фазового равновесия в пользу фазы полярных центров и управления объемом новой фазы. Определенные надежды могут быть связаны с использованием термообработок [10,11,13] и различного облучения [12].

В данной работе для создания (или изменения) фазово-неоднородного состояния оксида меди CuO использовалось облучение высокоэнергетическими электронами, а его влияние изучалось путем измерения спектров поглощения до и после облучения. Спектры поглощения облученного электронами монокристалла CuO с плоскостью (110), в которой лежит ось c исследовались в диапазоне энергий 1.0–3.5 eV. Температурные зависимости коэффициента оптического поглощения $K(T)$ измерялись вблизи полосы с максимумом при 3.13 eV в неполяризованном и линейно поляризованном свете при $\mathbf{E} \parallel c$ и $\mathbf{E} \perp c$ в температурном интервале 80–295 К. Площадь образца составляла $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$, толщина $d = 50 \pm 5 \mu\text{m}$. Облучение электронами CuO проводилось при температуре 250 К на линейном ускорителе ИФМ с энергией электронов 5 MeV с флюенсом $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

Влияние облучения на спектр широких полос фундаментального поглощения проявляется в изменении характера спектра и изменении температурного поведения коэффициента поглощения $\Delta K(T)$. Как видно из рис. 2, в спектре поглощения до облучения наблюдается две полосы сложной структуры при 1.7 и 2.3 eV, отдельно отстоящая полоса при 3.13 eV, и прослеживается тенденция к уменьшению поглощения при увеличении энергии. После облучения структура полос становится размытой, в области первой низкоэнергетической полосы коэффициент поглощения уменьшается примерно на 15%, а при увеличении энергии наблюдается монотонный рост поглощения.

Фундаментальная полоса поглощения медь-кислородных соединений формируется электродипольными переходами с переносом заряда в кластерах CuO_4^{6-} . Две полосы сложной структуры при 1.7 и 2.3 eV связаны с экситонно-зонным характером перехода $b_{1g} \rightarrow e_u(\pi)$, отдельная высокоэнергетическая полоса с максимумом при 3.3 eV связана с переходом $b_{1g} \rightarrow b_{2u}$ [9].

Введение дополнительной дырки в медь-кислородную систему (при переходе от кластера CuO_4^{6-} к кластеру CuO_4^{5-} с той же последовательностью уровней) за счет сильных корреляционных эффектов приводит к сильному сдвигу энергии "корреляционного" $e_u(\pi)$ -подуровня в инфракрасную область, а "зонного" $e_u(\pi)$ -подуровня — в ультрафиолетовую область. Для CuO полоса поглощения, соответствующая переходу $b_{1g} \rightarrow e_u(\pi)$ (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$) на нижний корреляционный подуровень в кластере CuO_4^{5-} с допированной дыркой, наблюдается в среднем ИК-диапазоне при энергии 0.22 eV. Нами ранее было показано [12], что при облучении электронами интенсивность полосы поглощения при 0.22 eV возрастает на 10–15%, что свидетельствует о соответствующем росте числа полярных центров. Это может быть следствием как увеличения концентрации центров образования зародышей фазы полярных центров, так и увеличения объема имеющихся зародышей. Не останавливаясь на детальном анализе микроскопических механизмов обра-

зования полярных центров при облучении электронами, отметим возможность прямого индуцирования реакции диспропорционирования, т.е. переноса заряда между соседними кластерами CuO_4^{6-} с образованием электронного и дырочного центров, а также возможность образования дырочного центра CuO_4^{5-} и электрона проводимости, который вследствие низкой подвижности будет захватываться ближайшими "электронными ловушками" с образованием в том числе и электронных полярных центров CuO_4^{7-} . Рост числа полярных центров CuO_4^{5-} и CuO_4^{7-} идет за счет уменьшения числа основных кластеров CuO_4^{6-} , соответствующих матрице, что приводит к перераспределению интенсивностей полос поглощения, связанных с переходом в матрице и зародышах фазы полярных центров. Такие изменения наблюдались в спектрах различных ВТСП-материалов, например, в [14] при допировании La_2CuO_4 стронцием. Представленное на рис. 2 уменьшение коэффициента поглощения вблизи низкоэнергетической полосы, связанной с переходом $b_{1g} \rightarrow e_u(\pi)$ в матрице, и увеличение интенсивности ИК-полосы при 0.22 eV [12], обусловленной переходом (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$) в полярных центрах, при облучении электронами подтверждают модель зародышей фазы полярных центров.

Корреляционные эффекты в синглетном состоянии b_{2u} должны быть существенно слабее, чем в e_u -состоянии. В связи с этим интенсивность полосы поглощения при 3.13 eV, связанной с переходом $b_{1g} \rightarrow b_{2u}$, должна относительно слабо реагировать на изменение фазового состава при введении дефектов, что и происходит в случае облучения электронами (рис. 2).

В простейшей псевдоспиновой модели относительная интенсивность переходов на два корреляционных подуровня зависит от соотношения между параметрами $\omega_1(n_h)$ и $\omega_2(n_h)$. Рост корреляционного расщепления при переходе к дырочному центру CuO_4^{5-} может сопровождаться существенным перераспределением интенсивности между двумя подполосами: экситонной и зонной. Сравнительный анализ спектральных изменений в широкой области энергий до 3.5 eV, включающей и средний ИК-диапазон, и фундаментальную полосу, свидетельствует о существенном росте относительной интенсивности зонной подполосы в корреляционном дублете для дырочных центров CuO_4^{5-} по сравнению с исходными CuO_4^{6-} -центрами.

Таким образом, уменьшение коэффициента поглощения в области полосы $b_{1g} \rightarrow e_u(\pi)$, формирующей край фундаментального поглощения матрицы CuO, с одновременным ростом поглощения в области высоких энергий (область "провала") вполне согласуется с простейшим выводом о росте числа полярных центров под влиянием электронного облучения. Важным аргументом в пользу этого вывода является факт удивительного сходства (рис. 2) спектров фундаментального поглощения облученного образца и одного из необлученных монокристаллических образцов, исследованных нами ранее

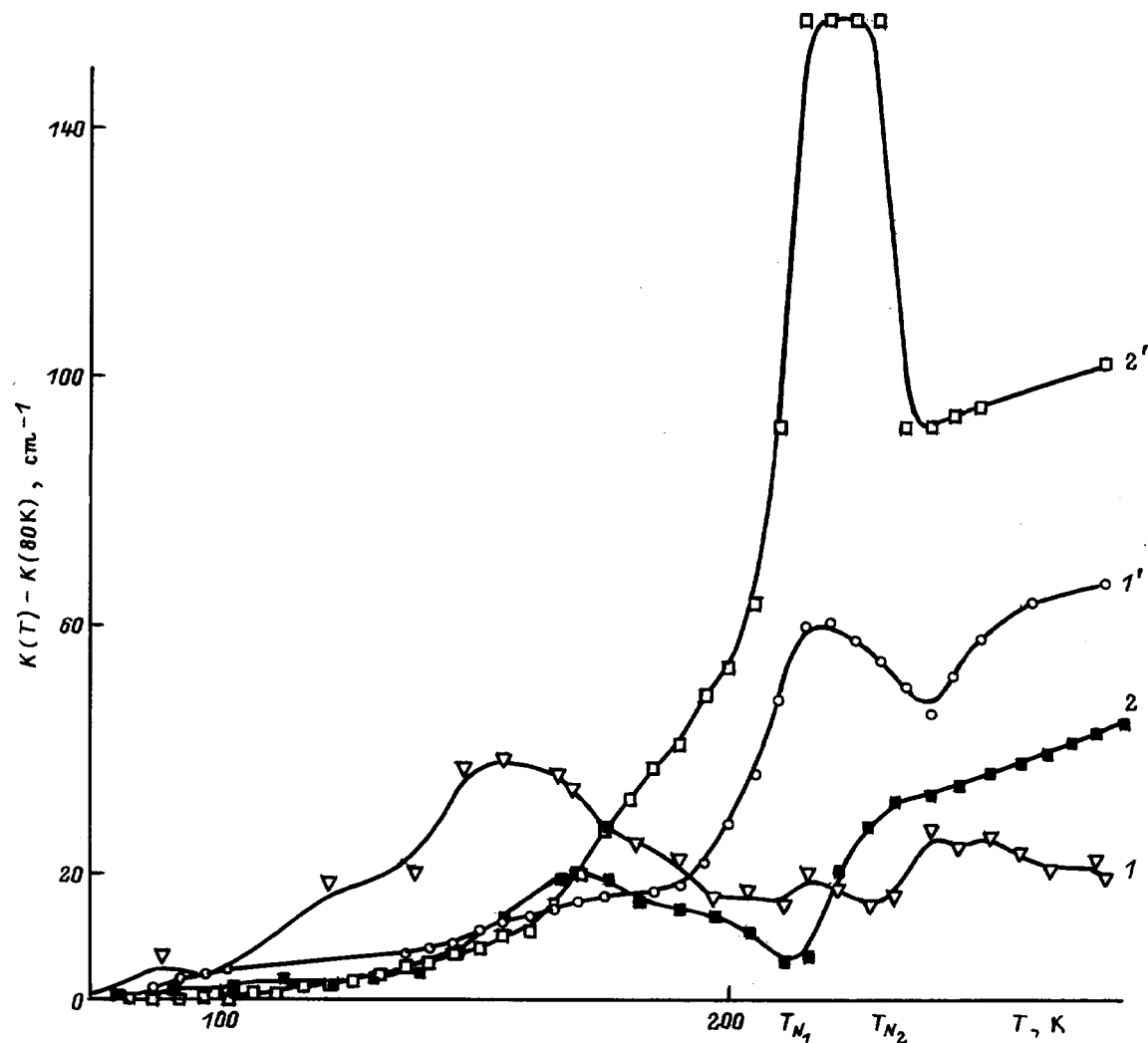


Рис. 3. Температурная зависимость изменения коэффициента поглощения монокристалла CuO ($K(T) - K(80\text{K})$) при $E = 3.19\text{ eV}$, плоскость (110). 1, 2 — после облучения ($E \parallel c$ и $E \perp c$), 1', 2' — до облучения ($E \parallel c$ и $E \perp c$).

в [9] ("неориентированный" образец). Практическое совпадение спектров облученного и необлученного образцов из различных серий свидетельствует о примерно одинаковом для них относительном объеме зародышей фазы полярных центров. Безусловно, что такие образцы будут отличаться распределением зародышей по форме, размерам, степени неравновесности, пространственным распределением. Это должно приводить к заметным спектральным различиям в среднем ИК-диапазоне (при неизменной интегральной интенсивности поглощения). В области фундаментальной полосы соответствующие спектральные различия, вносимые "тонким" устройством системы зародышей, существенно сглажены. Отмеченный факт близости спектров облученного образца и одного из необлученных образцов лишней раз указывает на относительно слабое влияние электронного облучения на "жесткую" кристаллохимическую структуру оксида меди CuO. Кроме того, обратим внимание на аномально сильную зависимость коэффициента погло-

щения в узкой области при 2.9 eV между двумя полосоми поглощения матрицы при 2.3 и 3.1 eV от степени облучения, а значит, и концентрации фазы полярных центров. Простейшая интерпретация этого факта связана с проявлением верхнего (зонного) подуровня корреляционного $b_{1g}e_u$ -дублета полярного центра. В этом случае коэффициент поглощения $K(2.9\text{ eV})$ мог бы служить чувствительным детектором фазы полярных центров.

Подобие спектров облученного образца и одного из необлученных образцов свидетельствует о том, что влияние индуцированных облучением эффектов нарушения локальной симметрии и величины кристаллического поля на возгорание запрещенных переходов в области полосы фундаментального поглощения относительно невелико.

Ранее нами было показано [15], что температурная зависимость коэффициента поглощения при 3.19 eV (вблизи пика полосы при 3.13 eV) отражает особенности магнитного состояния CuO: в области температур

213–231 К, соответствующих температурам магнитных фазовых переходов, наблюдалось аномальное изменение коэффициента поглощения $\Delta K(T) = K(T) - K(80 \text{ К})$, достигающее 8% при поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (рис. 3). Температура $T_{N_1} = 213 \text{ К}$ является температурой перехода из коллинеарного трехмерного антиферромагнитного упорядочения в неколлинеарное, $T_{N_2} = 231 \text{ К}$ — из неколлинеарного антиферромагнитного упорядочения в область низкоразмерного квантового магнетизма. После облучения CuO электронами характер температурной зависимости коэффициента поглощения при той же энергии 3.19 eV изменился, величина ΔK стала существенно меньшей. На рис. 3 представлены температурные зависимости изменения коэффициента поглощения при 3.19 eV для облученного электронами монокристалла CuO при двух поляризациях света $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ по сравнению с $\Delta K(T)$ необлученного образца. В неполяризованном свете величина ΔK меньше, а ход кривой $\Delta K(T)$ такой же, как для поляризованного света. Во всех трех случаях ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, естественный свет) наблюдается нарушение монотонности $\Delta K(T)$ при температурах выше 165–180 К. Подобие этих кривых указывает на уменьшение анизотропии относительно оси \mathbf{c} в отличие от случая необлученного кристалла. Это является результатом частичного локального разупорядочения атомов при облучении и изменения локальной анизотропии в зародышах новой фазы, образованных около радиационных дефектов, что подтверждается и данными работы [16].

Уменьшение температурного изменения коэффициента поглощения при 3.19 eV и изменение вида зависимости $\Delta K(T)$ после облучения CuO электронами могут быть связаны с влиянием близкого запрещенного перехода $b_{1g} \rightarrow a_{2u}$, "возгорающегося" в условиях сильных локальных искажений, индуцируемых облучением, а также с изменением при этом вкладов различных магнитных и "немагнитных" механизмов (например, упругооптического вклада) [15].

Изменение прямого обменного механизма [15] после облучения приводит к размытию "магнитной" аномалии за счет флуктуаций величины и ориентации молекулярных полей в основном и возбужденном состояниях не только в области неколлинеарной фазы, но и во всем температурном интервале. Эффект обменного разрешения запрещенных переходов [15] уменьшается вследствие частичного возгорания запрещенных переходов. При энергии 2.98 eV, т.е. в области, где коэффициент поглощения преимущественно определяется ранее запрещенным переходом $b_{1g} \rightarrow a_{2u}$, величина $\Delta K(T)$ для облученного образца носит монотонный характер с небольшими изгибами в области $T_{N_1} - T_{N_2}$ и в районе 250 К.

Таким образом, в данной работе получены следующие основные результаты.

1) В целом характер изменения спектра фундаментального поглощения монокристалла CuO при облучении высокоэнергетическими электронами согласуется с представлениями о росте при этом концентрации и (или)

объема зародышей фазы полярных центров с характерным для нее аномальным корреляционным расщеплением полосы $b_{1g} \rightarrow e_u(\pi)$. Другими словами, облучение приводит либо к росту числа центров зародышеобразования, либо к стабилизации реакции диспропорционирования (а значит, и полярных центров) с ростом объема имеющихся в оксиде зародышей и соответствующим увеличением числа полярных центров.

2) Неожиданным косвенным подтверждением этого результата явилось обнаружение практической идентичности спектров фундаментального поглощения облученного образца и одного из ранее исследованных необлученных образцов.

Результаты работы показывают возможность использования электронного облучения для изменения фазово-неоднородной наноскопической структуры оксида меди CuO.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 96-02-16063-а.

Список литературы

- [1] А.С. Москвин. Письма в ЖЭТФ **58**, 5, 342 (1993).
- [2] А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, М.А. Сидоров, А.А. Самохвалов. ЖЭТФ **105**, 4, 967 (1994).
- [3] А.С. Москвин. Природа необычного физического поведения медных оксидов. Екатеринбург (1995). 180 с.
- [4] A.S. Moskvin. Physica **C**, in press.
- [5] H.L. Edwards, A.L. Barr, J.T. Markert, A.L. de Lozanne. Phys. Rev. Lett. **73**, 8, 1154 (1995).
- [6] H.L. Edwards, D.J. Derro, A.L. Barr, J.T. Markert, A.L. de Lozanne. Phys. Rev. Lett. **75**, 7, 1387 (1995).
- [7] H.A. Mook, P. Dai, K. Salama, D. Lee, F. Dogan, G. Aeppli, A.T. Boothroyd, M.E. Mostoller. Phys. Rev. Lett. **77**, 2, 370 (1996).
- [8] J.E. Hirsch, S. Tang. Phys. Rev. **B40**, 4, 2179 (1989).
- [9] Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, А.С. Москвин, А.А. Самохвалов. ЖЭТФ **108**, 5(11), 1821 (1995).
- [10] А.С. Москвин, И.Б. Крынецкий, Ю.Д. Панов. ФТТ **38**, 9, 2698 (1996).
- [11] А.С. Москвин, И.Б. Крынецкий, Р. Шимчак, Ю.Д. Панов, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. ФТТ **39**, 3, 474 (1997).
- [12] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Б.А. Гижевский, В.Л. Арбузов, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. ФТТ **37**, 2, 376 (1995).
- [13] F. Marabelli, G.B. Parravicini, P. Wachter. Solid. State Commun. **86**, 9, 131 (1993).
- [14] M.K. Kelly, P. Barboux, J.M. Tarascon, D.E. Aspnes. Phys. Rev. **B40**, 10, 6797 (1989).
- [15] Ю.П. Сухоруков, А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, А.С. Овчинников, А.А. Самохвалов, С.В. Наумов. Письма в ЖЭТФ **63**, 4, 251 (1996).
- [16] Б.А. Гижевский, В.Л. Арбузов, А.А. Самохвалов, С.В. Наумов, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков. Письма в ЖТФ **20**, 7, 1 (1994).