

УДК 539.124.6.03 + 62.039.8

© 1992

**ИССЛЕДОВАНИЕ YBaCuO-КЕРАМИК
МЕТОДАМИ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ
И ОБРАТНОГО РЕЗЕРФОРДОВСКОГО РАССЕЯНИЯ**

A. З. Ильясов, A. В. Михайлин, X.-Й. Кауфманн, Б. И. Смирнов

Методами аннигиляции позитронов и обратного резерфордовского рассеяния проведено исследование керамик системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ для $x = 0.05, 0.34$ и 0.78 . Проведены измерения кривых угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов в интервале температур 80 — 300 К. Установлено, что в случае $x = 0.05$ и 0.34 наблюдается аномальное поведение f -параметра вблизи 90 К. У всех керамик имеется также более высокотемпературная аномалия f -параметра, положение которой смещается к более низким температурам по мере увеличения x (от 220 К при $x = 0.05$ до 160 К при $x = 0.78$). Сама величина f -параметра с увеличением содержания кислорода уменьшается. Значение среднего времени жизни позитрона растет, а величина эффективного заряда кислорода падает по мере увеличения x . Последнее свидетельствует о доминирующей роли цепочек $\text{Cu}^{(1)}\text{O}$ (4) в образовании сверхпроводящего состояния.

Открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости металлоксидных керамик [1] вызвало появление огромного числа публикаций, в которых исследуются свойства ВТСП-материалов и делаются попытки объяснения природы этого явления.

На сегодняшний день экспериментально установленным фактом является определяющая роль концентрации атомов кислорода в создании высокотемпературной сверхпроводимости. Уменьшение концентрации кислорода в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ снижает температуру перехода T_c , и уже при $x > 0.4$ соединения не обладают сверхпроводящими свойствами [2]. Для создания модели, описывающей явление ВТСП, необходима информация, полученная различными независимыми методами. Поэтому подключение неразрушающих ядерно-физических методов анализа (позитронная диагностика, резерфордовское обратное рассеяние и др.) для определения концентрации и распределения по глубине стехиометрического кислорода, его эффективного заряда, изучения кислородных вакансий и т. д. является очень актуальным как в научном, так и в технологическом плане.

1. Методика эксперимента

Позитронная диагностика (ПД) является одним из информативных неразрушающих методов физики твердого тела, позволяющих получить информацию об электронной структуре металлов и сплавов, типах и поведении дефектов, поверхностных состояниях вещества и т. д. Высокая чувствительность, обусловленная способностью позитронов после термализации локализоваться около отрицательных ионов кристалла, образуя связанную систему позитрон—анион (e^+A^-), а также эффективно захватываться дефектами, стимулирует использование ПД в исследованиях уникальных свойств ВТСП-материалов [3]. Наиболее распространенными экспериментальными методами позитронной диагностики являются:

измерение времени жизни позитронов, изучение допплеровского уширения аннигиляционной линии, наблюдение угловой корреляции аннигиляционных линий, наблюдение угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов (УКАГ).

В настоящей работе методом УКАГ исследовались высокотемпературные сверхпроводники системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с различным содержанием кислорода: 6.95, 6.66 и 6.22 ($x = 0.05$, 0.34 и 0.78). Однофазные керамические образцы приготавливали по стандартной методике спекания в виде таблеток диаметром 8 и высотой 5 мм. Образцы с различным содержанием кислорода получали за счет термообработки в соответствующих условиях. Для керамики с $x = 0.05$ температура сверхпроводящего перехода по изменению электросопротивления $T_c \approx 93$ К, а при $x = 0.34$ величина $T_c \approx 65$ К. В керамике с $x = 0.78$ сверхпроводящий переход не наблюдался. Кристаллографическая структура материала в первом случае была орторомбической, во втором — орто-II и в третьем — тетрагональной.

Измерения спектров УКАГ проводились на экспериментальной установке с длиннощелевой геометрией с угловым разрешением 1.0 мрад и разрешающим временем схемы совпадений 10^{-7} с. В качестве инжектора позитронов использовался экспериментальный источник на основе изотопа Na^{22} активностью 50 мКи. Низкотемпературные измерения проводились в вакуумной камере, внутри которой размещалась емкость с жидким азотом объемом 10^3 см³, укрепленная на сильфонном узле. Такая конструкция криостата позволяла одновременно использовать его в качестве юстировочного стола для установки образца. Для обеспечения хорошего теплового контакта исследуемого образца с хладопроводом использовался припой на основе сплава Вуда. В тепло-хладопровода находился нагревательный элемент, управляемый блоком температурной стабилизации с электронно-мостовой схемой, позволяющей поддерживать температуру с точностью ± 0.05 К и перекрывать температурный диапазон от 80 до 400 К. В качестве задатчика и контроля температуры использовались хромель-алюмелевые термопары, отградуированные с помощью низкотемпературного термометра сопротивления типа ТСПН-3.

Учитывая высокую подвижность кислорода в 1—2—3 керамиках в вакууме и длительность измерения полной кривой УКАГ, нами проводились измерения f -параметра [^{4—6}], представляющего собой отношение скоростей счета в максимуме кривой $\theta = 0$ мрад и при значении $\theta = 8$ мрад: $f = N(0)/N(8)$. При некоторых характеристических значениях температуры проводились измерения полной кривой УКАГ.

Математическая обработка результатов измерений проводилась с помощью программы DOLLY, которая позволяет аппроксимировать экспериментальную кривую набором парабол и гауссианов [⁴]. Аппроксимация измеренных кривых с помощью набора лишь одних гауссианов (DOLLY, PAACFIT) не позволяла получить требуемые значения подгоночных критерий.

Исследование резерфордовского обратного рассеяния (POP) проводилось с помощью оригинальной установки [⁷], в которой вместо ускорителя ионов гелия используется радионуклидный источник ФАКТ-I на основе нуклида полоний-210. Разрешающая способность установки по глубине составляет 300 Å, по концентрации — 10^{18} — 10^{19} ат/см³.

Типичный спектр POP ионов гелия для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -керамики представлен на рис. 1. Обработка энергетических спектров обратнорассеянных ионов осуществлялась с помощью программы РЕЗОР, позволяющей получить информацию об элементном составе, концентрации компонентов сложной мишени, толщине исследуемых слоев, диффузии атомов и др.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимости f -параметра от температуры для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с различным содержанием кислорода показаны на рис. 2. Видно, что для керамики с $x = 0.05$ значение f -параметра существенно меньше, чем для двух других

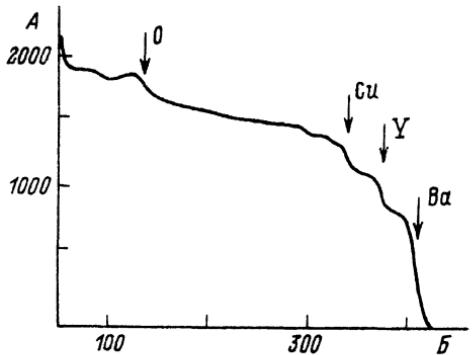


Рис. 1. Типичный спектр резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

A — число отсчетов, B — номер канала. Стрелками на спектре отмечены точки, соответствующие рассеянию на элементах Y , Ba , Cu и O .

керамик, причем положение аномалии смещается в сторону меньших температур по мере увеличения x .

В табл. 1 представлены результаты обработки измеренных кривых УКАГ с помощью программы DOLLY, а именно, доли параболического (D_p) и гауссова (D_g) компонентов, значения импульса Ферми (θ_F) и ширины гауссиана (θ_g).

Термализованные позитроны в ВТСП-керамиках, как и в металлах, могут аннигилировать из свободного состояния со скоростью λ_p и из локализованного состояния при захвате дефектами со скоростью λ_d . Феноменологическое описание взаимодействия позитронов с дефектами осуществляется в рамках модели захвата [3]. Позитрон захватывается такими дефектами, у которых появляется избыточный отрицательный заряд (ваканции, комплексы и кластеры, дислокации, микропоры и т. д.).

Если считать, что позитрон захватывается дефектами лишь одного типа, то изменение во времени t относительного числа позитронов, проаннигилировавших в бездефектной области кристалла n_p и из локализованных состояний на дефектах n_d , можно описать системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dn_p}{dt} &= -\lambda_p n_p - k_d n_p, \\ \frac{dn_d}{dt} &= k_d n_p - \lambda_d n_d, \end{aligned} \quad (1)$$

где k_d — скорость захвата позитрона дефектом, λ_p и λ_d — скорости аннигиляции позитронов в бездефектной и дефектной областях кристалла соответственно. При этом вероятности (P_i) аннигиляции позитронов из каждого состояния, определяемые из (1), могут быть представлены в виде

$$P_p = \frac{\lambda_p}{\lambda_p + k_d - \lambda_d}; \quad P_d = \frac{k_d}{\lambda_p + k_d - \lambda_d}; \quad P_p + P_d = 1, \quad (2)$$

а доля позитронов g_d , захватываемых дефектами и аннигилирующих в них, описана выражением

$$g_d = \frac{k_d}{\lambda_p + k_d} = \frac{\tau_0 k_d}{1 - \tau_0 k_d}. \quad (3)$$

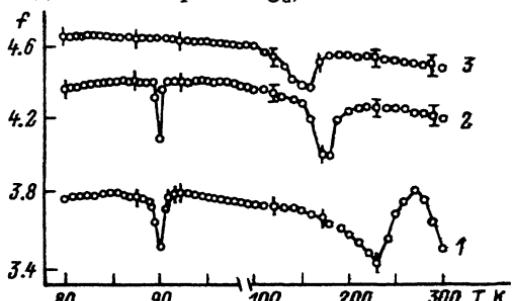


Рис. 2. Зависимость f -параметра от температуры для образцов $\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_{7-x}$.

$x: 1 - 0.05, 2 - 0.34, 3 - 0.78$.

Таблица 1

Параметры кривых УКАГ для керамик с различным содержанием кислорода

<i>x</i>	<i>T, K</i>	<i>D_p, %</i>	<i>θ_F, мрад</i>	<i>D_g, %</i>	<i>θ_g, мрад</i>	<i>D_p/D_g</i>	<i>f</i>
0.05	300	21±1	7.0±0.2	79±2	14.1±0.2	0.26	3.50±0.05
	80	24±1	7.2±0.2	76±3	13.7±0.4		3.75±0.05
0.34	300	53±4	6.5±0.2	47±4	14.1±0.4	1.11	4.21±0.05
	80	48±4	6.7±0.2	52±4	13.6±0.4		4.37±0.05
0.78	300	67±3	5.1±0.3	33±3	15.0±0.3	2.05	4.60±0.05
	80	65±3	5.0±0.2	35±3	15.2±0.3		4.65±0.05

Скорость же захвата позитронов дефектами можно записать в следующем виде:

$$k_d = C_d G_d \nu = \frac{1}{\tau_0} \frac{g_d}{1 - g_d}, \quad (4)$$

где C_d — концентрация дефектов, G_d — сечение захвата позитронов дефектами, ν — скорость термализованного позитрона.

Согласно данным [8], можно, используя параметры кривых УКАГ, оценить среднее время жизни позитронов:

$$\tau = \left(2 + \frac{6.9 \cdot 10^{-3} P_F^3}{D_p + 0.2 D_g} \right)^{-1}, \quad (5)$$

где $P_F = m \theta_F$ — ферми-импульс, мрад. Результаты расчетов τ , а также ряда других параметров для 300 К представлены в табл. 2.Как уже отмечалось, об изменениях кривой УКАГ мы судим по значениям f -параметра, соответствующим отношениям скорости счета в максимуме кривой УКАГ к скорости счета на «хвосте». Таким образом, оцениваются относительные изменения вкладов в кривую УКАГ, обусловленные аннигиляцией позитронов с электронами проводимости и оставными электронами. Используя уравнения (2) и (3), f -параметр можно представить в следующем виде:

$$f = \frac{f_p \lambda_p + f_d C_d G_d}{\lambda_p + C_d G_d}, \quad (6)$$

где f_p и f_d — значения f -параметра для бездефектной и дефектной областей кристалла соответственно.Полученные результаты (рис. 2) показывают, что значения f -параметров для образцов с различными кислородными индексами значительно отличаются друг от друга, причем чем меньше дефицит кислорода в ВТСП-керамике, тем меньшее

Таблица 2

Расчетные значения среднего времени жизни τ_0 , эффективного заряда кислорода η , концентраций электронов $n_{6.95}/n_{7-x}$ и плотностей электронных состояний $N(E_F)_{6.95}/N(E_F)_{7-x}$ при 300 К

<i>x</i>	$\tau, 10^{-9} \text{ с}$	η	$\frac{n_{6.95}}{n_{7-x}}$	$\frac{N(E_F)_{6.95}}{N(E_F)_{7-x}}$
0.05	0.120	0.81	—	—
0.34	0.194	0.51	1.6	1.1
0.78	0.312	0.36	2.8	1.5

значение имеет f -параметр. Это свидетельствует в пользу того, что наличие кислородных вакансий приводит к возникновению таких центров, которые эффективно захватывают позитроны, дающие при аннигиляции вклад в нулевые углы кривой УКАГ.

Решая (4) и (6) относительно k_{dx_0} , получаем следующее выражение:

$$k_{dx_0} = \frac{f - f_p}{f_d - f}. \quad (7)$$

Считая $f_p = 3.5$ (значение f -параметра для образца с $x = 0.05$ при комнатной температуре), а $f_d = 4.65$ (для образца с $x = 0.78$), оценим изменение концентрации кислородных вакансий в керамических образцах для составов $0.05 < x < 0.78$ при условии, что $f = 0.9f_d$ и $f = 1.1f_p$, а $\tau_0 = 0.12$ нс (табл. 2):

$$C_{6.22} / C_{6.95} = 3.4. \quad (8)$$

Таким образом, количество центров захвата позитронов в образцах с индексом $x = 0.78$ в 3.4 раза больше, чем в образце с $x = 0.05$.

Используя данные рентгеноструктурного анализа, мы оценили концентрацию кислородных вакансий для образцов с $x = 0.78$ и 0.34 по отношению к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, что составляло $4.5 \cdot 10^{21}$ и $1.6 \cdot 10^{21}$ вак/см³ соответственно. Расчеты показывают, что уже в диапазоне $0.34 < x < 0.78$ концентрация вакансий возрастает в 2.8 раза, что в принципе совпадает с результатами вычислений по модели «захвата» концентрации кислорода.

В ходе температурной зависимости $f(T)$, как и в ранее исследованных 1—2—3-керамиках с добавками серебра [5, 6], наряду с резким изменением f -параметра при $T \approx T_c$ для исследуемых керамик наблюдаются резкие провалы (рис. 2): для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.22}$ в районе $T = 150$ К, для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.66}$ — при 180, для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ — при 220 К. Существование подобных аномалий физических свойств при температурах $T > T_c$ (акустических, магнитных, механических и т. д.) наблюдалось в ряде работ [9–11]. Наличие провала в зависимостях $f(T)$ в высокотемпературной области, который с уменьшением кислородного индекса сдвигается к более высоким температурам, по аналогии с работами [9, 10] мы связываем с упорядочением кислородных вакансий в плоскости Cu(1), чувствительным к предыстории образцов. Дальнейшее увеличение f -параметров, скорее всего, связано с возникновением фазового перехода типа мартенситного, сопровождающегося появлением двойников вплоть до T_c .

Резкий провал в зависимости $f(T)$ вблизи T_c , который соответствует переходу в сверхпроводящее состояние для керамики с $x = 0.05$, видимо, вызван возмущением кристаллической решетки вследствие переноса заряда и увеличения плотности электронных состояний. Что же касается образцов с $x = 0.34$, то в них, по-видимому, также имеются отдельные участки, содержание кислорода в которых близко к O_7 , [12]. Об этом свидетельствует и наличие при $T \approx 90$ К ступеньки на температурной зависимости электросопротивления этих образцов. Предположение, что вблизи сверхпроводящего перехода расположена область структурных флуктуаций, подтверждают кривые угловой корреляции, измеренные при $T < T_c$ и $T > T_c$, которые для одной и той же ВТСП-керамики полностью идентичны.

Используя параметры кривой УКАГ, можно вычислить концентрацию электронов на один атом [13]:

$$n_a = \frac{8\pi}{3} (mc\theta_F / h)^3 V_a, \quad (9)$$

где V_a — объем, приходящийся на один атом; m — масса свободного электрона; c — скорость света; h — постоянная Планка; θ_F — угол разлета аннигиляционных квантов, соответствующий максимальному импульсу электронов на границе Ферми. Из табл. 2, где представлены расчетные данные, видно, что относительная величина n_a возрастает с увеличением x .

Зная величины максимальных импульсов электронов на поверхности Ферми (в приближении свободных электронов), можно определить плотность электронных состояний:

$$N(E_F) = \frac{8\pi m^2 c}{h^3} \theta_F V_m, \quad (10)$$

где V_m — молекулярный объем.

С ростом упорядоченности кислорода наблюдается значительное уменьшение вклада от аннигиляции на электронах проводимости (D_p уменьшается примерно в 3 раза) и существенно увеличивается вклад от аннигиляции на оставшихся электронах (D_g увеличивается в 2 раза). Наиболее вероятным объяснением такого перераспределения является гибридизация электронных орбиталей. Появление атомов кислорода O (4) при $x < 0.34$ приводит к существенному перераспределению электронной плотности и к росту вклада от аннигиляции вдоль цепочек Cu (1)—O (4).

Плотность состояний на границе Ферми $N(E_F)$, согласно нашим расчетам (табл. 2), увеличивается в 1.5 раза для образцов с $x = 0.05$ по отношению к образцу с $x = 0.78$, а концентрация электронов возрастает в 2.8 раза. На изменение характера аннигиляции указывает также существенное изменение энергии Ферми (на 5.8 эВ) с уменьшением x . Таким образом, можно сделать вывод, что с ростом концентрации кислорода происходит сильная гибридизация 3d-электронов меди и 2p-электронов кислорода.

Независимым подтверждением этого вывода является изменение значений эффективного заряда кислорода. Из спектров УРАФ в рамках модели оптического позитрона [14] можно оценить значения эффективного заряда отрицательного иона (η), в поле которого движется позитрон.

Выражение для кривой УКАГ при условии аннигиляции позитронов только на внешних 2s, p-оболочках для окислов металлов определяется следующими соотношениями:

$$P_{2s}^l(K_z) = \frac{\gamma_i^{10} (11\gamma_i^4 - 28k_z^2\gamma_i^2 + 21k_z^4)}{11 (\gamma_i^2 + k_z^2)^7},$$

$$P_{2p}^l(k_z) = \frac{\gamma_i^8 (71\gamma_i^6 + 497\gamma_i^4k_z^2 - 259\gamma_i^2k_z^4 + 35k_z^6)}{71 (\gamma_i^2 + k_z^2)^7}, \quad (11)$$

где $\gamma_i = \alpha_i + \beta_i$, $\alpha_i = \frac{3}{2}\eta$ — постоянная величина, пропорциональная значению эффективного заряда.

$$\beta_i = \frac{z_i - \sigma_i}{n_i^*}; \quad k_z = \frac{mc\theta}{h}.$$

Здесь z_i — заряд ядра иона, σ_i — число экранирования, n_i^* — эффективное квантовое число.

Из (11) следует, что полуширина кривой углового распределения $(P_z^i)_{2s,p}$ и наивероятнейший импульс аннигилирующих пар (P_{\max}^i) в окислах имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}(P_z^i)_{2s,p} &= 2.86\gamma_i \quad [10^{-3}mc], \\ (P_{\max}^i)_{2s,p} &= 1.51\gamma_i \quad [10^{-3}mc].\end{aligned}\quad (12)$$

Значения эффективного заряда кислорода, рассчитанные по формулам (11) и (12), представлены в табл. 2. Видно, что наблюдается резкое увеличение η с ростом упорядоченности по кислороду. С уменьшением x резко возрастает электронная плотность на ионах кислорода, что приводит к уменьшению плотности электронов на ионах меди. Так, вклад электронов проводимости (D_p) по отношению к электронам внутренних оболочек (D_g) в процессе аннигиляции позитронов уменьшается в 8 раз при изменении x от 0.78 до 0.05.

Таким образом, увеличение эффективного заряда кислорода, происходящее при уменьшении x [появление атомов O (4)], подтверждает ранее сделанный вывод о доминирующей роли цепочек Cu (1)—O (4) в образовании сверхпроводящего состояния. Ранее выполненные методом ОЛКАО расчеты перекрывания электронных и позитронных плотностей [¹⁵] подтверждают это предположение.

Данные о стехиометрическом составе исследуемых образцов, полученные в результате обработки спектров POP с помощью программы РЕЗОР, представлены в табл. 3. Они показывают, что концентрация кислорода существенно превышает значения, определенные другими методами. Это связано с тем, что метод POP

Таблица 3

Стехиометрический состав YBaCuO-керамик с различным содержанием кислорода по данным POP

x	Y	Ba	Cu	O
0.05	1	2.89	4.16	11.40
0.34	1	2.20	3.14	8.0
0.78	1	2.66	3.76	8.25

дает информацию не только о кислороде, входящем в кристаллическую решетку, но и о кислороде, присутствующем в объеме материала и на его поверхности.

Таким образом, в работе измерены кривые УКАГ для образцов YBaCuO-керамик с различным содержанием кислорода в диапазоне температур 80—300 K. Результаты обработки кривых с помощью программы DOLLY, а также расчета эффективного заряда кислорода, выполненные в рамках модели «оптического» позитрона, подтверждают сделанное ранее предположение о том, что в образцах, находящихся в сверхпроводящем состоянии, позитроны аннигилируют преимущественно в Cu (1)—O (4) цепочках, а в CuO₂ плоскостях — в образцах, не обладающих сверхпроводящими свойствами.

Авторы выражают благодарность Р. А. Садыкову и С. Т. Бектурсынову за помощь в проведении измерений.

Список литературы

- [1] Bednorz J. G., Müller K. A. // Z. Phys. B. 1986. Bd 64. N 1—4. S. 189—193.
- [2] Chemistry of high-temperature superconductors / Ed. D. L. Nelson, M. C. Whittingham and T. F. George // Washington: Am. Soc., 1987. 400 p.
- [3] Brandt W. // Appl. Phys. 1974. V. 5. N 1. P. 1—23.

- [4] Арифов П. У., Шевелев С. В. // Методы позитронной диагностики и расшифровка спектров аннигиляции позитронов. Ташкент: Фан, 1985. С. 214—259.
- [5] Ilyasov A. Z., Mikhailin A. W., Orlova T. S., Sadikov R. A., Smirnov B. I. // Third Internat. Workshop on Positron and Positronium Chemistry / Ed. Y. C. Jean. Singapore: World Scientific Co. Pte. Ltd., 1990. Р. 528—532.
- [6] Ильясов А. З., Михайлин А. В., Орлова Т. С., Смирнов Б. И., Садыков Р. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 3016—3020.
- [7] Ильясов А. З., Михайлин А. В., Садыков Р. А. // Тез. докл. трех Постоянных всесоюзных семинаров. Череповец, ЧГПИ, 1988. С. 146—148.
- [8] Дехтар И. Я., Федченко Р. Г. и др. // Вопросы атомной науки и техники, сер. ФРП и РМ. 1985. Вып. 3 (36). С. 7—10.
- [9] Гусаковская И. Г., Пиругов С. И., Атовмян Л. О. // Сверхпроводимость. ФХТ. 1990. Т. 3. № 9. С. 1343—1355.
- [10] Токмакова С. П., Чабан И. А. // Сверхпроводимость. ФХТ. 1990. Т. 3. № 11. С. 2567—2580.
- [11] Песчанская Н. Н., Смирнов Б. И., Степанов Ю. П., Шлейzman В. В., Якушев П. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 271—273.
- [12] Шлейzman В. В., Песчанская Н. Н., Смирнов Б. И., Степанов Ю. П. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 105—108.
- [13] Дехтар И. Я., Немошканенко В. В. Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и их сплавов. Киев: Наукова думка, 1971. 330 с.
- [14] Гольданский В. И., Прокопьев Е. П. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 2. С. 516—525.
- [15] Sundar C. S., Bharathi A., Jean Y. C. // Third Internat. Workshop on Positron and Positronium Chemistry / Ed. Y. C. Jean. Singapore: World Scientific Co. Pte. Ltd. 1990. Р. 460—463.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
6 декабря 1991 г.