

УДК 537.228.3 : 535.349.4 : 535.328

© 1990

Tm_xS ($0.9 < x < 1.11$) — НОВАЯ КОНЦЕНТРИРОВАННАЯ КОНДО-СИСТЕМА

*Б. М. Буттаев, А. В. Голубков, Т. Б. Жукова, М. В. Романова,
В. В. Романов, В. М. Сергеева, И. А. Смирнов*

На основании измерений постоянной кристаллической решетки, микротвердости, удельной электропроводности, термоэдс магнитной восприимчивости и микроскопического исследования шлифов делается вывод о наличии в Tm_xS широкой области гомогенности ($0.9 < x < 1.1 \div 1.15$). В области гомогенности определено валентное состояние ионов туля. Показано, что составы, расположенные в области гомогенности Tm_xS , по поведению физических характеристик можно отнести к классу концентрированных кондо-систем.

Одной из основных особенностей моносульфидов редкоземельных элементов (РЗЭ) является существование их в виде фаз переменного состава [1]. В области гомогенности наблюдается существенное изменение их физических свойств (особенно у моносульфидов двухвалентных РЗЭ $Ln^{2+}S$, $Ln = Sm, Eu, Yb$ [1, 2]). На границах области гомогенности обычно изменяется характер функциональной зависимости состав—свойство.

К настоящему времени достаточно подробно исследованы области гомогенности для всех моносульфидов РЗЭ, за исключением TmS . Настоящая работа посвящена детальному исследованию области гомогенности этого соединения.

1. Приготовление образцов

TmS был синтезирован из простых веществ [3]. Из полученного материала приготавливались плавные или прессованные поликристаллические образцы. Синтез и плавка образцов проводились в герметизированных молибденовых контейнерах [4] в индукционной печи.

Благодаря надежной герметизации контейнеров, в которых проводились отжиг и плавка образцов, потери вещества были сведены к минимуму. Контроль состава осуществлялся взвешиванием загруженного в контейнер исходного материала и полученного конечного продукта. Химический анализ контрольных образцов подтвердил, что заданный исходный состав сохраняется достаточно хорошо.

Были приготовлены образцы Tm_xS с x от 0.8 до 1.35 (24 образца). Перечень полученных образцов приведен в табл. 1.

2. Методика эксперимента

В работе измерялись постоянная кристаллической решетки a , микротвердость H , удельная электропроводность ρ , термоэдс α , постоянная Холла R_H , магнитная восприимчивость χ и проводилось микроскопическое исследование шлифов.

Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-2 (в Co_α -излучении), а металлографический — на микроскопе МИМ-7;

Таблица 1

Характеристика полученных образцов Tm_2S
(физические параметры измерены при 300 К)

Номер образца	$x = \frac{Tm_2S}{\text{моль } Tm} / \frac{\text{моль } S}{\text{моль } S}$	$a, \text{ \AA}$	$H, \text{ кг/мм}^2$	$\rho, \text{ мкОм} \cdot \text{м}$
1	0.800	5.4084	645	1.4
2	0.825	5.4043	—	1.4
3	0.850	5.4036	590	1.4
4	0.880	5.4045	455	—
5	0.900	5.4034	450	1.12
6	0.920	5.4082	360	—
7	0.950	5.4090	325	2.26
8	1.000	5.4100	404	—
9	1.000	5.4165	240	—
10	1.000	5.4173	315	1.13
11	1.030	5.4094	303	1.75
12	1.053	5.4050	428	2.51
13	1.080	5.3953	370	4.10
14	1.100	5.3895	395	—
15	1.120	5.4129	380	1.0
16	1.150	5.3960	435	—
17	1.176	5.4040	390	2.35
18	1.200	5.4120	—	1.00
19	1.200	5.3820	480	—
20	1.250	5.4034	—	1.04
21	1.250	5.3815	485	—
22	1.300	5.3950	485	—
23	1.330	5.3690	604	3.00
		5.3750		
24	1.350	5.3910	475	—
		5.3890		
		5.3930		

Таблица 1 (продолжение)

Номер образца	$R_x \cdot 10^4, \text{ см}^2/\text{Кл}$	$\alpha, \text{ мкВ/К}$	Фазовый состав	Способ приготовления
1	—	—	Неоднофазный	Плавленный
2	—	—	»	»
3	—	0.8	»	Прессованный
4	—	—	Однофазный	Плавленный
5	6.8	5.0	»	Прессованный
6	—	6.3	»	Плавленный
7	8.2	16.2	»	»
8	6.5	—	»	»
9	—	—	»	»
10	6.22	26.0	»	»
11	4.9	—	»	»
12	5.5	6.2	»	»
13	6.28	6.0	»	»
14	—	—	»	»
15	7.0	14.2	Неоднофазный	Прессованный
16	—	—	»	Плавленный
17	5.8	—	»	»
18	—	16.0	»	Прессованный
19	—	—	»	Плавленный
20	—	11.2	»	Прессованный
21	—	—	»	Плавленный
22	—	—	»	»
23	4.4	—	»	»
24	—	—	»	»

микротвердость исследовалась на приборе ПМТ-3; ρ , α , R_x измерялись на стандартных установках, χ определялась по методу Фарадея на установке МБД-312 фирмы «Setegam» при напряженности внешнего магнитного поля 11 кГс. Погрешность измерения a составляла $\pm 0.0005 \text{ \AA}$, а χ не превышала $\pm 5\%$. Измерения a, H проводились при 300 К, χ, ρ — в интервале 3—300 К, α — при 300 К (а для некоторых образцов в интервале 8—1000 К), R_x — в интервале 11—300 К.

3. Результаты измерений и их обсуждение

В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные для Tm_xS , полученные из микроскопических исследований шлифов, измерения a, H, ρ, R_x и α при 300 К в зависимости от x , а на рис. 2—5 — экспериментальные результаты по температурным зависимостям ρ, R_x, χ и a для составов с разными значениями x .

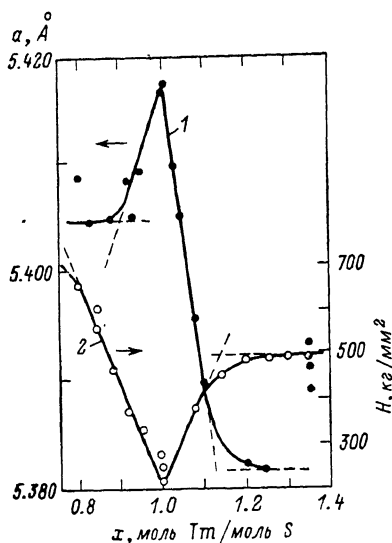


Рис. 1. Зависимость a (1) и H (2) от состава в Tm_xS . $T=300 \text{ К}$.

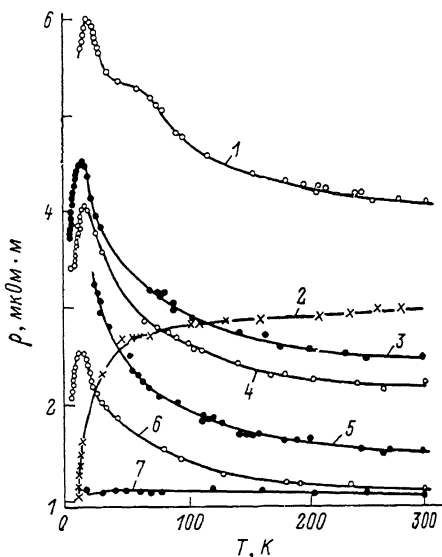


Рис. 2. Зависимость ρ от T для Tm_xS . x : 1 — 1.08, 2 — 1.33, 3 — 1.05, 4 — 0.95, 5 — 1.03, 6 — 1.0, 7 — 0.9.

1. Из анализа данных по измерению постоянной кристаллической решетки от состава можно наиболее просто оценить границы области гомогенности. В области гомогенности a меняется непрерывно (и образцы однофазны), на границах этой области a стремится к постоянной величине (и образцы становятся многофазными). Помогают оценить область гомогенности также и данные по исследованию микроструктуры шлифов и микротвердости. Помимо этого, границы области гомогенности можно зафиксировать и из зависимостей от состава других измеренных физических параметров.

Как видно из рис. 1 и табл. 1, a максимальна для состава с $x \approx 1$, а затем уменьшается в сторону как избытка, так и недостатка Tm. В районе $x \sim 0.9$ и 1.11 a начинает выходить на насыщение (при $x > 1.11$ и $x < 0.9$ наблюдается большой разброс значений a). H , наоборот, имеет минимум при $x \approx 1$, а затем возрастает в сторону $x > 1$ и $x < 1$ и стремится к насыщению при $x \sim 0.85$ и 1.15 .

Из данных по рентгеновскому фазовому анализу и микроскопическому исследованию металлографических шлифов можно заключить, что в интервале $x \sim 0.9 \div (1.08 \div 1.15)$ образцы Tm_xS однофазны, а значит, Tm_xS ,

как и другие моносульфиды РЗЭ [1], имеет широкую область гомогенности, которая лежит в пределах $0.9 < x < (1.1 \div 1.15)$. Из данных для ρ , R_X , α при 300 К нельзя сделать какие-либо заключения о границах области гомогенности. Однако температурные зависимости ρ , R_X (рис. 2, 3) для образцов из области $0.9 < x < 1.1$, $x=0.9$ и 1.33 имеют различный характер, что опять-таки подтверждает сделанный выше вывод о границах области гомогенности в Tm_xS .

2. Валентное состояние редкоземельного иона в моносульфидах LnS с $Ln=La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$ всегда равно $3+(Ln^{3+})$ и не меняется в области гомогенности [1]. В моносульфидах двухвалентных РЗЭ ($Ln=Sm, Eu, Yb$) в пределах области гомогенности часть ионов Ln переходит в трехвалентное состояние, что компенсирует недостаток положительных зарядов в кристалле и обеспечивает электронейтральность [1].

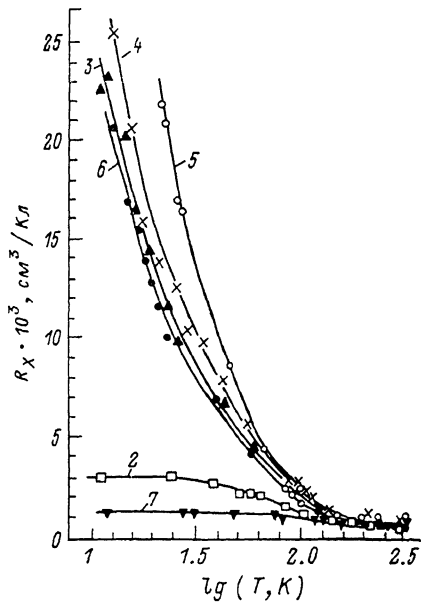


Рис. 3. Зависимость R_X от T для Tm_xS .

2-7 — то же, что и на рис. 2.

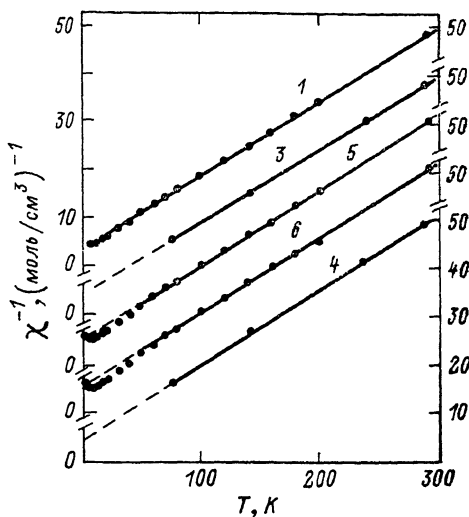


Рис. 4. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$.

1, 3-6 — то же, что и на рис. 2.

Валентное состояние ионов Tm в Tm_xS в области гомогенности в настоящей работе определялось из данных по периоду решетки и температурной зависимости χ .

Чувствительность a к валентному состоянию ионов Tm обусловлена заметным различием в величинах ионных радиусов Tm^{3+} ($\sim 0.87 \text{ \AA}$) и Tm^{2+} ($\sim 1.04 \text{ \AA}$). Так, например, в Tm_xSe , где в области гомогенности $0.87 < x < 1.05$ [5] валентность иона Tm изменяется от Tm^{3+} до $Tm^{2.75+}$, величина $\Delta a/a = (a_{x=1.05} - a_{x=0.87})/a_{x=1.0} \approx 17\%$. В то же время в Gd_xS [1, 5], где в области гомогенности валентность иона Gd не меняется и остается равной $3+$, $\Delta a/a \sim 0.4\%$. Изменение $\Delta a/a$ в этом случае связано с образованием вакансий в подрешетках Gd и S .

В Tm_xS в области гомогенности $\Delta a/a \sim 0.6\%$, что близко к ситуации, имеющей место в Gd_xS , а не в Tm_xSe . Это позволяет сделать заключение, что изменение a с x в области гомогенности Tm_xS также связано с образованием в решетке вакансий,¹ а не обусловлено изменением валентности

¹ Наши предварительные прикладные расчеты показали, что при недостатке тулия по отношению к стехиометрии дефектную структуру кристалла образуют вакансии в подрешетке металла, в случае избытка тулия — вакансии в подрешетке серы, заполненные тулием. Истинную картину дефектной структуры Tm_xS можно будет представить лишь после тщательного измерения плотности образцов для области гомогенности.

ионов Tm. Валентность Tm в Tm_xS во всей области гомогенности остается неизменной и равной $3+$.

В табл. 2 для большей наглядности суммированы приведенные выше рассуждения.

В методе магнитной восприимчивости валентность редкоземельного иона определяется из величины экспериментально измеренного эффективного момента $\mu_{эфф}$, приходящегося на редкоземельный ион. Применение этого метода оправдано для соединений тулия, поскольку, во-первых, имеет место большое различие в абсолютных величинах магнитных моментов μ^{3+} и μ^{2+} , относящихся соответственно к свободным ионам Tm^{3+} и

Таблица 2

Значения $\Delta a/a$ для области гомогенности
в Gd_xS , Tm_xSe и Tm_xS

Соединение	$\Delta a/a$, %	Причина изменения $\Delta a/a$
Gd_xS	~ 0.4	Образование вакансий в подрешетке Gd и S. Валентность Gd не меняется и равна $3+$
Tm_xSe	~ 1.7	Изменение валентного состояния Tm от $3+$ до $2.75+$
Tm_xS	~ 0.6	Образование вакансий в решетке. Валентность Tm не меняется и остается равной $3+$

Tm^{2+} : $\mu^{3+} = 7.56 \mu_B$, $\mu^{2+} = 4.58 \mu_B$ (μ_B — магнетон Бора); во-вторых, к соединениям тулия в парамагнитной фазе применимо приближение свободного иона.

$\mu_{эфф}$ определяется с помощью зависимости $\chi(T)$ в парамагнитной области, где выполняется закон Кюри-Вейсса

$$\chi(T) = C_M/T - \theta, \quad (1)$$

C_M — молярная постоянная, θ — парамагнитная температура Кюри-Вейсса. $\mu_{эфф}$ рассчитывается по формуле

$$\mu_{эфф} = 2.84 \sqrt{C_M} \mu_B, \quad (2)$$

\bar{V} — среднюю валентность иона Tm находят с помощью модели, согласно которой $\chi(T)$ можно представить как сумму вкладов от Tm^{3+} и Tm^{2+} . В этой модели \bar{V} связана с $\mu_{эфф}$ приходящимся на ион Tm, соотношениями

$$\bar{V} = 3 - p^{2+} \quad (3)$$

(p^{2+} — доля Tm^{2+} , удовлетворяющая условию $p^{2+} + p^{3+} = 1$) и

$$p^{2+} = [(\mu^{3+})^2 - (\mu_{эфф})^2] / [(\mu^{3+})^2 - (\mu^{2+})^2]. \quad (4)$$

На рис. 4 приведена зависимость $\chi^{-1}(T)$, полученная для ряда составов Tm_xS ($x=0.95, 1.0, 1.03, 1.05, 1.08$). Для всех образцов в интервале $55 \leq T \leq 300$ К наблюдается линейный ход $\chi^{-1}(T)$, соответствующий зависимости (1).

Рассчитанные с помощью (1)–(4) значения $\mu_{эфф}$, θ и \bar{V} для Tm_xS приведены в табл. 3.

На рис. 6 представлены полученные зависимости $\bar{V}(x)$ и $\mu_{эфф}(x)$ для Tm_xS и Tm_xSe [6] (данные для Tm_xSe приведены для сравнения). Видно, что у Tm_xS (в отличие от Tm_xSe) \bar{V} во всей области гомогенности практически не меняется и близко к $3+$ (на 4–7 % меньше, чем $3+$). Заниженные значения \bar{V} (и $\mu_{эфф}$) наблюдались и ранее в [5–7] при использовании

рассмотренного выше метода для определения валентного состояния редкоземельных ионов в ряде соединений. По-видимому, это связано с эффектом поляризации электронов проводимости n локализованными магнитными моментами редкоземельных ионов. Под влиянием этого эффекта при поме-

Таблица 3
Значения $\mu_{эфф}$, θ и \bar{V} для Tm_xS
(область гомогенности)

x	$\mu_{эфф}$, μ_B	θ , К	\bar{V}
1.08	7.33	-28	2.90
1.05	7.34	-29	2.91
1.03	7.21	-32	2.85
1.00	7.24	-33	2.87
0.95	7.24	-30	2.87

щении свободного редкоземельного иона в кристаллическую решетку с большой концентрацией n возможно уменьшение его магнитного момента μ . Для Tm_xS с $n \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ неучет этого эффекта и приводит к заниженному значению \bar{V} .

Полученные нами данные для валентности Tm в Tm_xS полностью согласуются с литературными данными, полученными для стехиометрического TmS из измерений постоянной кристаллической решетки $a(T)$ [8, 9], рентгеновских фотоэмиссионных спектров [10], рентгеновских M-спектров [11]. Согласно этим результатам, Tm в TmS имеет валентность $3+$.

3. $\rho(T)$ в Tm_xS было измерено для составов с $x=0.9, 0.95$,

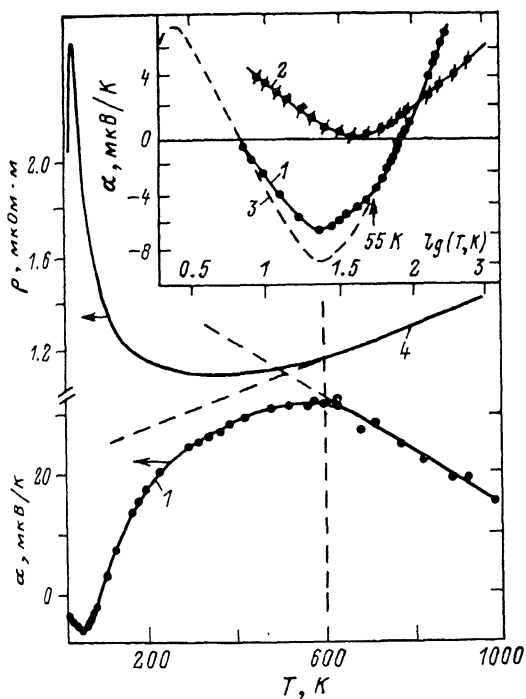


Рис. 5. Температурная зависимость α для TmS (1, 3), $Tm_{0.9}S$ (2).

1, 2 — наст. раб., 3 — [17], 4 — ρTmS (взяты с рис. 8).

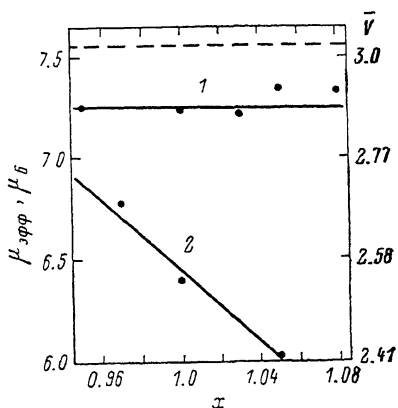


Рис. 6. Эффективные магнитные моменты и средние валентности ионов тулия нестехиометрических образцов Tm_xS (1) и Tm_xSe (2) [5] в области гомогенности.

1.0, 1.03, 1.05, 1.08, 1.33 (рис. 2). У всех образцов, за исключением $Tm_{0.9}S$ и $Tm_{1.33}S$, поведение $\rho(T)$ примерно одинаково, но качественно отличается от $\rho(T)$ для металлоподобных моносulfидов $Ln^{3+}S$, у которых $\rho \sim T$ (что типично для нормальных металлов).

Для составов, лежащих в области гомогенности Tm_xS , $\rho(T)$ с понижением температуры (ниже 300 К) возрастает, проходит через максимум и затем резко уменьшается. В районе 4—5 К (при температурах антиферромагнитного упорядочения) на кривых $\rho(T)$ наблюдаются небольшие изломы.² Вид зависимости $\rho(T)$ для составов, лежащих в области гомогенности Tm_xS , характерен для концентрированных кондо-систем [12, 13]. Для стехиометрического TmS было измерено $\rho(T)$ в интервале температур $3 \leq T \leq 930$ К (рис. 8). От 600 до 930 К $\rho \sim T$ (как у нормальных металлов), в районе 300—400 К наблюдается широкий минимум, а затем

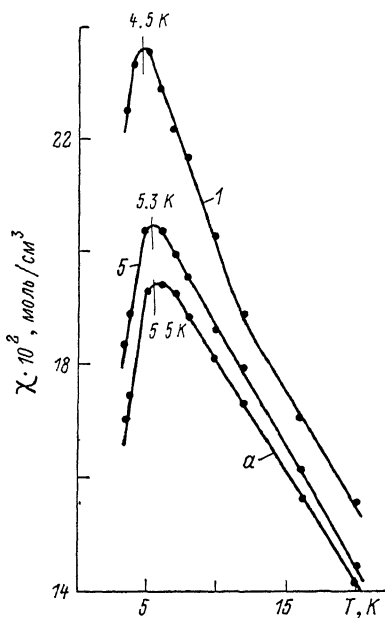


Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в окрестности антиферромагнитного перехода для некоторых составов Tm_xS . 1, 5 — то же, что и на рис. 2; а — TmS .

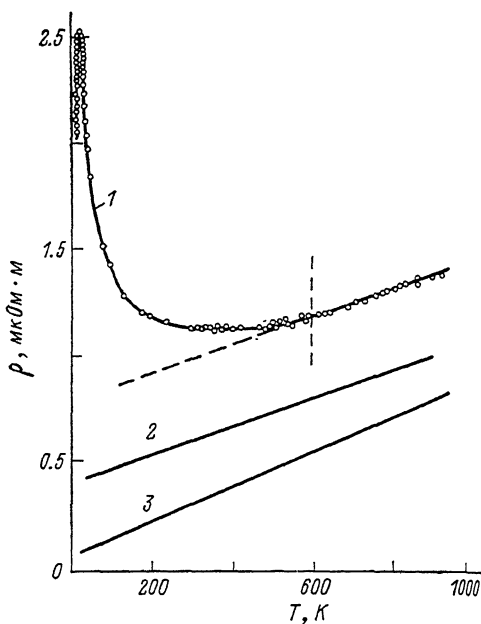


Рис. 8. Температурная зависимость ρ для TmS (1), HoS (2) и LaS (3). Данные для HoS и LaS взяты из [14].

ρ (с понижением температуры) начинает возрастать. Такое поведение $\rho(T)$ также характерно для кондо-систем.

Нами обнаружен интересный факт. $\rho(T)$ имеет вид, характерный для концентрированных кондо-систем лишь в области гомогенности Tm_xS . На краях этой области характер поведения $\rho(T)$ резко меняется и становится уже не похожим на поведение $\rho(T)$ для кондо-систем.

4. Коэффициент Холла R_H измерен в Tm_xS в интервале 11—300 К для составов $x=0.9, 0.95, 1.0, 1.03, 1.053, 1.33$ (рис. 4). Оказалось, что для составов, лежащих в области гомогенности, $R_H(T)$ изменяется с температурой так же, как и в классических материалах с кондо-решетками (и тяжелыми фермионами) $CeAl_3$ и $CeCu_2Si_2$ [14, 15]. К температурной зависимости $R_H(T) \approx const$, которая характерна для стандартных металлов, в Tm_xS приближаются лишь составы с $x=0.9$ и 1.33 , лежащие вне области гомогенности.

Для объяснения температурной зависимости R_H составов, лежащих в области гомогенности, можно воспользоваться моделью, предложенной в [16] для объяснения экспериментальных результатов $R_H(T)$ для $CeCu_2Si_2$.

² T_N для Tm_xS можно оценить из данных по температурной зависимости χ . На рис. 7 приведены кривые $\chi(T)$ Tm_xS ($x=1.0, 1.03, 1.08$) для области температур 3.5—20 К. Для этих составов на кривых $\chi(T)$ видны четкие пики соответственно при 5.5, 5.3 и 4.5 К, связанные с антиферромагнитным переходом.

Таким образом данные по эффекту Холла также подтверждают вывод о том, что в Tm_xS составы, лежащие в области гомогенности, ведут себя как концентрированные кондо-системы.

5. Термоэдс была измерена для большинства образцов Tm_xS при 300 К (табл. 1), а для TmS в интервале 8—1000 К и $Tm_{0,9}S$ в интервале 9—300 К (рис. 5). На рис. 5 приведена также кривая $\rho(T)$ для стехиометрического состава TmS . Видно, что зависимости $\alpha(T)$ и $\rho(T)$ для TmS хорошо коррелируют между собой.

Для низких температур наши данные для $\alpha(T)$ TmS согласуются с результатами, полученными в [17]. При повышении температуры α проходит через широкий максимум в районе 500 К и затем (после 600 К) начинает уменьшаться по линейному закону. Температура, с которой начинается линейная зависимость $\alpha(T)$, совпадает с температурой, при которой у $\rho(T)$ наблюдается линейное возрастание ρ с T (рис. 5).

Таким образом, данные по термоэдс подтверждают вывод о том, что при $T \geq 600$ К концентрированная кондо-система (к которой относится TmS) переходит в обычную стандартную металлическую систему. При $T \leq 600$ К поведение $\alpha(T)$ TmS можно описать в рамках представлений о концентрированной кондо-системе [17-19].

У $Tm_{0,9}S$ (рис. 5, вставка) во всей исследованной области температур α положительно. При ~ 45 К наблюдается неглубокий минимум. Наличие минимума, по-видимому, обусловлено слабым эффектом Кундо, отрицательный вклад которого в $\alpha(T)$ маскируется большим по величине положительным вкладом за счет несферичности поверхности Ферми. Таким образом, $\alpha(T)$ $Tm_{0,9}S$ в совокупности с данными для $\rho(T)$ указывают на значительное ослабление эффекта Кундо на границе области гомогенности.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. В Tm_xS существует широкая область гомогенности (распространяющаяся как в область избытка, так и в область недостатка тулия), которая лежит в пределах $0.9 < x < (1.1 \div 1.15)$.

2. В пределах области гомогенности валентность тулия остается неизменной и равной $3+$.

3. В области гомогенности Tm_xS происходит образование вакансий как в подрешетке тулия, так и в подрешетке серы.

4. Составы, относящиеся к области гомогенности Tm_xS по поведению физических характеристик, можно отнести к концентрированным кондо-системам.

5. На краях области гомогенности Tm_xS (в сторону большего избытка или недостатка тулия) поведение физических параметров характерно для обычных стандартных металлов.

6. Для составов в области гомогенности Tm_xS при $T \geq 600$ К поведение физических характеристик меняется.

При $T < 600$ К они описываются в рамках представлений концентрированной кондо-системы, а при $T > 600$ К в рамках обычного стандартного металла.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Голубков А. В., Сергеева В. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1981. Т. 26. № 6. С. 645—653.
- [2] Смирнов И. А., Осотский В. С. // УФН. 1978. Т. 124. С. 241—279.
- [3] Голубков А. В., Жукова Т. Б., Сергеева В. М. // Изв. АН СССР, Неорган. матер. 1966. Т. 2. № 11. С. 77—81.
- [4] Голубков А. В., Сергеева В. М. // Препринт АН СССР, УНЦ, Ин-т физики металлов. Свердловск, 1977. С. 28—35.
- [5] Калдис Э., Фритцлер Б. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1981. Т. 26. № 6. С. 654—663.
- [6] Wachter P., Kaldis E., Hauger R. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. N 21. P. 1404—1407.
- [7] Wachter P., Kaldis E. // J. Magn. Magn. Mat. 1980. V. 15. P. 305—306.
- [8] Iandelli A., Palenzona A. // Col. Int. CNRS. 1967. N 157. P. 397.
- [9] Bucher E., Andres K., Di Salvo P. J., Marita J. P., Cossard A. C., Cooper A. C., Hull G. W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 1. P. 500—513.

- [10] Martensson N., Reihl B., Pollak R. A., Holtzberg F., Kaindl G. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 10. P. 6522—6525.
- [11] Kaindl G., Brewer W. D., Kalkowski G., Holtzberg F. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. N 22. P. 2056—2059.
- [12] Буттаев Б. М., Попов В. В., Романова М. В., Романов В. В., Смирнов И. А. // Актуальные вопросы физики и химии полупроводников. Махачкала, 1988. С. 56—64.
- [13] Мошталков В. В., Брандт Н. Б. // УФН. 1986. Т. 149. № 4. С. 585—634.
- [14] Алиев Ф. Г., Брандт Н. Б., Мошталков В. В., Случанко Н. Е., Чудинов С. М., Ясницкий Р. И. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 37. С. 299—302.
- [15] Алиев Ф. Г., Брандт Н. Б., Мошталков В. В., Петренко О. В., Чудинов С. М., Ясницкий Р. И. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 1. С. 255—271.
- [16] Голубков А. В., Гончарова Е. В., Жузе В. П., Логинов Г. М., Сергеева В. М., Смирнов И. А. // Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л., 1973. 303 с.
- [17] Jaccard D., Sierro J., Bucher E. // Sol. St. Comm. 1979. V. 31. N 10. P. 713—715.
- [18] Jaccard D., Flouquet J., Sierro J. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 1. P. 3084—3086.
- [19] Lacroix C. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 3. P. 2131—2133.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
Ленинград

Поступило в Редакцию
26 февраля 1990 г.