

УДК 536.424

© 1990

## ЯМР И ОБРАЗОВАНИЕ ВОЛН ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$

Н. А. Журавлев, А. В. Дмитриев, П. Я. Новак

Исследованы температурные зависимости параметров сверхтонких взаимодействий в монокристаллах  $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  методом ЯМР  $^{51}\text{V}$ ,  $^{23}\text{Na}$ . Для всех исследованных составов обнаружен фазовый переход, температура которого уменьшается по мере уменьшения содержания Na. Совместный анализ магнитной восприимчивости и резонансных сдвигов показал, что при фазовом переходе происходит образование провала на уровне Ферми. Исследования квадрупольных эффектов позволили установить, что фазовый переход сопровождается появлением волн зарядовой плотности (ВЗП). Проведены измерения амплитуды и параметров порядка ВЗП. На основании полученных данных сделан вывод, о том, что по мере уменьшения содержания Na происходит подавление пайерлсовского перехода, вызванное увеличением степени беспорядка в локализации электронов за счет случайного распределения ионов  $\text{Na}^+$  по каналам.

Исследование электронных свойств неупорядоченных одномерных систем привлекает внимание большого числа экспериментаторов и теоретиков [1]. К таким соединениям может быть отнесена оксидная ванадиевая бронза (ОВБ)  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  типа  $\beta$  ( $x=0.22 \div 0.40$ ). Структура  $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  относится к моноклинной сингонии [2]. В данной структуре наблюдаются три неэквивалентные позиции атомов ванадия:  $\text{V}_1$  и  $\text{V}_2$  находятся внутри искаженных кислородных октаэдров, а  $\text{V}_3$  — в окружении пяти атомов кислорода. Октаэдры и тригональные бипирамиды составляют вдоль оси  $b$  три типа цепочек. Свободные пространства между цепочками образуют каналы, проходящие параллельно оси  $b$ . Атомы натрия, внедряясь в каналы, отдают свои внешние электроны в ванадий-кислородный каркас. Авторы работ [3, 4] зарегистрировали в  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  при  $T < 180$  К фазовый переход (ФП), который они связывают с образованием биполяронов в цепочках  $\text{V}_1$ . Модель биполяронов была предложена Чакроверти [5]. В данной модели неплохо описывается температурная зависимость сдвига Найта  $K(T)$  вблизи ФП, но возникают завышенные значения сдвига в области температур выше 200 К [4]. Этот эффект связан с тем, что в модели биполяронов электронные состояния в области высоких температур остаются локализованными. С нашей точки зрения при  $T > 200$  К данное соединение необходимо рассматривать как металл. Эта точка зрения подкрепляется релаксационными измерениями ЯМР  $^{51}\text{V}$ , проведенными в [6], где приведена температурная зависимость  $T_1$ , типичная для металлических систем. В таком подходе ФП может быть связан с неустойчивостью низко размерных проводников (типа пайерлсовской неустойчивости). Такая попытка интерпретации магнитных свойств была предпринята в [7]. В частности, в [7] обнаружено уменьшение температуры ФП при уменьшении содержания натрия. Данное явление может быть рассмотрено как подавление пайерлсовской неустойчивости беспорядком, вызванным случайным распределением ионов натрия по каналам.

Отличительной чертой пайерлсовской неустойчивости является возникновение волн зарядовой плотности (ВЗП) [8]. Вопрос образования ВЗП в ОВБ остается открытым. Для обнаружения и исследования ВЗП представляется перспективным использовать метод ЯМР, поскольку ядер-

ные спины выступают в роли локальных зондов микроскопических магнитных и электрических полей. В частности, изменение зарядовой плотности приводит к изменению значений констант квадрупольной связи. Измерение градиентов электрических полей (ГЭП) на ядрах ванадия позволяет детектировать ФП с образованием ВЗП, определять температурные зависимости параметров порядка. Совместный анализ сдвигов сигналов ЯМР и магнитной восприимчивости дает возможность проследить, какие электронные состояния участвуют в формировании ВЗП.

## 1. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллические образцы ОВВ типа  $\beta$  с различным содержанием натрия ( $x=0.22, 0.27, 0.33$ ) размером  $3 \times 5 \times 15$  мм были выращены по методу Бриджмена [9]. Рентгенографический анализ показал отсутствие эффектов двойниковогоания. Сигналы ЯМР  $^{51}\text{V}$  и  $^{23}\text{Na}$  регистрировали на спектрометре ЯМР широких линий на частотах 3.9, 15 и 20 МГц. Сдвиги измеряли относительно водных растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{KVO}_3$ . Для задания и стабилизации температуры использовался потоковый азотный криостат, обеспечивающий поддержание температуры в интервале 80—400 К с точностью не хуже 0.5 К. Магнитную восприимчивость  $\chi$  измеряли на монокристаллических и поликристаллических образцах методом Фарадея в поле 5500 Э в диапазоне температур 4—300 К. Рентгенографические исследования производились на установке ДРОН-2 при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

## 2. Результаты эксперимента

Температурная зависимость магнитной восприимчивости измерялась в двух кристаллографических направлениях: а) поле направлено перпендикулярно плоскости скола пластинки ( $\mathbf{H} \parallel c^*$ ), б)  $\mathbf{H} \parallel b$ . Зафиксированная анизотропия восприимчивости  $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  составляет  $0.2 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г и не зависит ни от состава, ни от температуры. По мере увеличения содержания натрия  $\chi$ , измеренная на порошке, возрастает с  $1.53 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г для  $x=0.22$  до  $1.95 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г для  $x=0.33$  при комнатной температуре. Температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается дробно-степенным законом  $\chi = AT^{-\alpha}$ . Коэффициент  $\alpha$  при высоких температурах для составов с  $x=0.22$  и  $0.33$  имеет значения 1.01 и 0.85, ниже температуры перехода 0.42 и 0.46 соответственно.

Рентгеноструктурные исследования не выявили изменения симметрии решетки при снижении температуры вплоть до 77 К.

В спектрах ЯМР  $^{51}\text{V}$   $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  при комнатной температуре наблюдаются две центральные резонансные линии I, II и две группы сателлитов, соответствующих этим линиям. Угловая зависимость сдвигов обеих линий носит магнитный характер с незначительной примесью квадрупольного эффекта второго порядка. Линия I имеет нулевой температурно-независимый изотропный сдвиг, из чего можно заключить, что данная линия соответствует ядрам ванадия в диамагнитном окружении, т. е. сигналу от позиции  $V_2$ . Тогда линия II соответствует позициям  $V_1$  и  $V_3$ . К такому же выводу пришли авторы [4].

Изотропный  $K_{\text{iso}}$  и аксиальный  $K_{\text{ax}}$  магнитные сдвиги линии II, определенные при вращении кристалла вокруг трех взаимно перпендикулярных направлений  $a, b, c^*$  ( $a$  и  $b$  совпадают с кристаллографическими осями), приведены в таблице. По мере увеличения содержания натрия наблюдается увеличение магнитных сдвигов. Во всех исследованных образцах  $K_{\text{iso}}$  (II) имеет отрицательное значение (линия сдвинута в сторону больших полей) и медленно увеличивается при понижении температуры вплоть до температуры перехода  $T_c$ ; при дальнейшем понижении темпе-

Линия ЯМР	Состав $x$	$\nu_Q$ , кГц	$\eta$	$\Omega^\circ$	$K_{\text{iso}}$ , %	$K_{\text{ax}}$ , %
$^{23}\text{Na}$	0.22	$500 \pm 10$	0.98	$111 \pm 4$	0	0
	0.27					
	0.33					
$^{51}\text{V(I)}$	0.22	$78 \pm 5$	0.68	$74 \pm 4$	0	0
	0.27	$83 \pm 5$				
	0.33	$85 \pm 5$				
$^{51}\text{V(II)}$	0.22	$215 \pm 12$	0.45	$71 \pm 4$	-0.16	0.07
	0.27	$230 \pm 12$			—	—
	0.33	$240 \pm 12$			-0.24	0.08

ратуры наблюдается резкое уменьшение  $K_{\text{iso}}$ . Аналогично ведет себя аксиальный сдвиг  $K_{\text{ax}}$ .

Для всех исследуемых образцов были изучены угловые зависимости сдвигов сателлитов, соответствующих линиям I и II, и определены параметры квадрупольного взаимодействия: квадрупольная частота  $\nu_Q$ , параметр асимметрии  $\eta$  и угол  $\Omega$  между кристаллографической осью  $a$  и направлением ГЭП (см. таблицу). Полученные нами результаты согласуются с результатами работы [4]. Если соотнести полученные результаты со структурными данными, то видно, что направление максимального градиента линии I лежит в плоскости  $(ac)$  и совпадает с направлением наибольшего

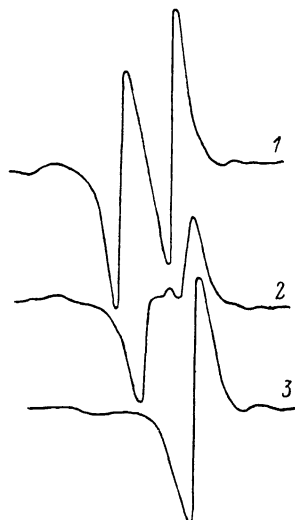


Рис. 1. Расщепление линии  $(3/2 \leftrightarrow 5/2)$  в спектре ЯМР  $^{51}\text{V(II)}$  в  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  при понижении температуры.

1 — 174, 2 — 216, 3 — 300 К.

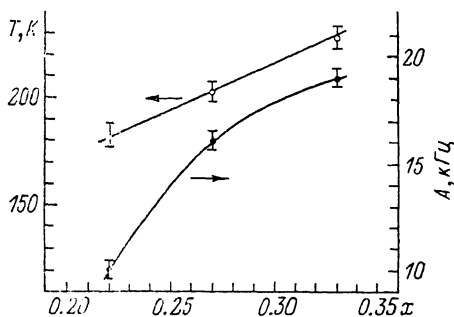


Рис. 2. Зависимость температуры ФП и амплитуды волны зарядовой плотности от содержания натрия в  $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .

искажения кислородных октаэдров ( $\text{O}_1\text{—O}_5$ ) позиции ванадия  $\text{V}_2$  [2]. Это подтверждает вывод о том, что линия I связана с резонансом на ядрах  $\text{V}_2$ . Для обеих линий I и II направление градиента не зависит от  $x$ .

Из анализа угловых зависимостей квадрупольных сдвигов центральной линии  $^{23}\text{Na}$  на частоте 3.9 МГц при вращении кристалла вокруг трех направлений, совпадающих с осями  $a$ ,  $b$  и  $c^*$ , были определены параметры сверхтонкого взаимодействия на ядрах натрия (см. таблицу). Измерения ЯМР  $^{23}\text{Na}$  на частоте 20 МГц показали, что изотропный сдвиг линии  $^{23}\text{Na}$  равен нулю.

При понижении температуры в  $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  наблюдается ФП — каждый сателлит линии II  $^{51}\text{V}$  расщепляется на две составляющие с равными интенсивностями (рис. 1). С изменением температуры направление ГЭП относительно кристаллографических осей остается неизменным. ЯМР фазовая диаграмма температуры перехода  $T_c$  — состав  $x$  приведена на рис. 2.

Нулевой изотропный сдвиг линии  $^{23}\text{Na}$  указывает на отсутствие заметного вклада электронов проводимости в формирование электронной плотности на ядрах натрия. Параметры квадрупольного взаимодействия ядер натрия не зависят от содержания щелочного металла и определяются зарядами ближайших атомов кислорода. Это позволяет утверждать, что атомы натрия занимают эквивалентные структурные положения в  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_6$  для  $0.22 < x < 0.33$  и не взаимодействуют друг с другом.

С увеличением концентрации щелочного металла увеличиваются  $K_{\text{iso}}$  и  $K_{\text{ax}}$  линии II, что коррелирует с ростом магнитной восприимчивости. Также с ростом  $x$  возрастает ГЭП на ядрах ванадия, хотя с изменением  $x$  в пределах области гомогенности структурных изменений не наблюдается. Все эти данные могут быть связаны с увеличением плотности  $3d$ -электронных состояний двух магнитных центров ванадия  $V_1$  и  $V_3$  в результате внедрения ионов натрия.

В отличие от авторов работы [4] мы наблюдали расщепление спутников линии II при понижении температуры на две компоненты с равными интенсивностями (рис. 1). Оба градиента имеют одинаковое направление относительно кристаллографических осей. В то же время корреляция между величиной ГЭП и ростом магнитной восприимчивости с увеличением  $x$  в области высоких температур указывает на то, что величина градиента определяется в основном электронным вкладом. Поэтому расщепление спутников может быть связано с разделением ядер ванадия, дающих вклад в линию II, на два состояния, отличающихся заселенностью  $3d$ -орбиталей. Отсутствие расщепления центрального перехода ( $1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) объясняется тем, что сдвиг линий обусловлен только частью  $3d$ -электронов, находящихся вблизи уровня Ферми. В ГЭП вносят вклад заселенности всех электронных оболочек, наибольшим из которых является вклад от  $3d$ -орбиталей [10]. Возможны два варианта интерпретации полученных результатов: 1) возникновение модуляции заселенности  $3d$ -орбиталей ванадия вдоль оси  $b$  с периодом  $2b$  и, таким образом, образование ВЗП; 2) возникновение различий в заселенностях позиций  $V_1$  и  $V_3$ . Принимая во внимание результаты работы [3], в которой методом диффузионного рассеяния рентгеновских лучей показано, что при понижении температуры ниже  $T_c$  возникают смещение атомов ванадия вдоль оси  $b$ , приводящее к образованию сверхрешетки с периодом  $2b$ , а также совпадение направлений обоих градиентов в низкотемпературной области, мы считаем первую модель более вероятной. Температурная зависимость параметра порядка ОВБ типа  $\beta$ , полученная из зависимости ширины распределений ГЭП в ВЗП-фазе, характерна для ФП второго рода.

Пространственная модуляция возникающих распределений ГЭП должна отражать симметрию распределения зарядовой плотности вблизи ядер ванадия, а амплитуда модуляции ГЭП должна быть прямо пропорциональна амплитуде ВЗП. Как видно из полученных нами результатов, в  $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_6$  при понижении температуры наблюдается ФП с образованием ВЗП при любом  $x$ . Однако уменьшение температуры перехода и амплитуды модуляции ГЭП (соответственно амплитуды ВЗП) (рис. 2) при уменьшении содержания натрия говорит о том, что отклонение от стехиометрического состава ( $x=0.33$ ) приводит к увеличению степени беспорядка в локализации электронов на  $3d$ -орбиталях ядер ванадия в позициях  $V_1$ ,  $V_3$  и подавлению перехода в состояние с ВЗП. Этот вопрос подробно обсуждался в [7].

На основании полученных данных можно также произвести оценку параметров электронной структуры в приближении сильной связи и проследить изменение этих параметров при ФП. Совместный анализ температурных и ориентационных зависимостей резонансных сдвигов  $K$  и магнитной восприимчивости дает возможность разделить вклады различной природы в измеряемые характеристики, оценить плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  и вклады в  $N(E_F)$  состояний различ-

ной орбитальной симметрии. Анализ основан на следующих соотношениях, полученных в приближении сильной связи [12]:

$$\chi(T, \Theta) = \chi^{\text{orb}}(\Theta) + \chi^{\text{d}}(T) + \chi^{\text{dia}}, \quad (1)$$

$$K_{\text{iso}}(T) = K_{\text{iso}}^{\text{orb}} + K^{\text{d}}(T) = \frac{1}{\mu_{\text{B}} N_{\text{A}}} [H^{\text{orb}} \chi_{\text{iso}}^{\text{orb}} + H^{\text{d}} \chi^{\text{d}}(T)], \quad (2)$$

$$K_{\text{ax}}(T) = K_{\text{ax}}^{\text{orb}} + K_{\text{ax}}^{\text{dip}}(T), \quad (3)$$

$$K_{\text{ax}}^{\text{dip}}(T) = \frac{H^{\text{orb}} \chi^{\text{d}}(T)}{7 \mu_{\text{B}} N_{\text{A}}} (F_{xz} + F_{yy} - F_{xy}), \quad (4)$$

индексы «orb», «d», «dip» и «dia» — соответственно орбитальный, спиновый и дипольный вклады  $d$ -электронов и диамагнитный вклад остова;  $H^{\text{orb}}$  — сверхтонкое поле на ядре;  $\mu_{\text{B}}$  — магнетон Бора;  $N_{\text{A}}$  — число Авогадро;  $F_i$  — коэффициенты смешивания  $d$ -электронных состояний различной орбитальной симметрии на уровне Ферми,

$$F_{xz} + F_{yy} + F_{xy} = 1. \quad (5)$$

При рассмотрении магнитных свойств ОБВ мы пренебрегли вкладами  $s$ -электронов в  $\chi$  и  $K$ , так как, согласно суще-

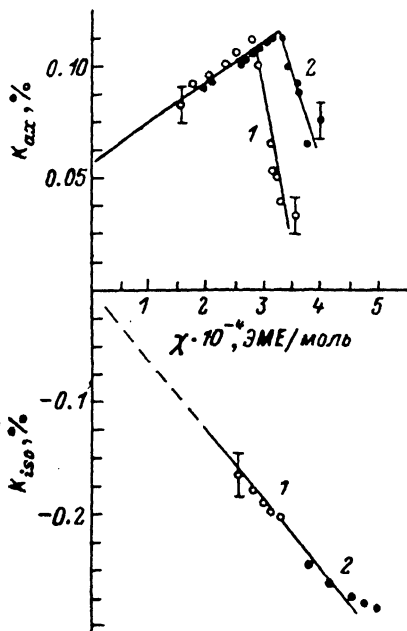


Рис. 3. Диаграммы  $K-\chi$  (1 —  $\text{Na}_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ , 2 —  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ).

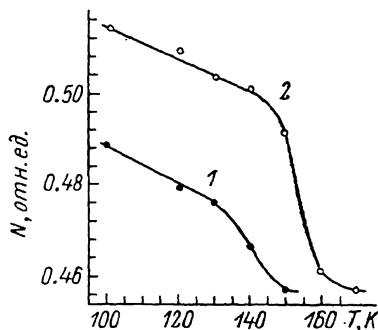


Рис. 4. Температурная зависимость относительной заселенности нижнего  $xy$  уровня в  $t_{2g}$  зоне ванадия позиций  $V_1$  и  $V_8$  (1 —  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ , 2 —  $\text{Na}_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ ).

ствующим представлениям [12], в оксидных ванадиевых бронзах уровень Ферми проходит вблизи пика  $N(E)$ , сформированного  $d$ -электронными состояниями.

По данным измерения сдвигов ЯМР и магнитной восприимчивости для составов с  $x=0.22$  и  $0.33$  была построена диаграмма  $K_{\text{iso}}-\chi$  (рис. 3). Видно, что при температурах выше  $T_c$  изотропный сдвиг меняется прямо пропорционально  $\chi$ . Экстраполируя  $K_{\text{iso}} \rightarrow 0$ , мы получим  $\chi=0$  в пределах точности измерений, т. е. основной вклад в восприимчивость связан с парамагнетизмом электронов на уровне Ферми; ванфлековский вклад в изотропную часть магнитной восприимчивости пренебрежимо мал. Как видно из результатов измерения магнитной восприимчивости на монокристаллах,  $\Delta\chi$  не зависит от температуры. Этот факт говорит о том, что анизотропия  $\chi$  полностью определяется орбитальным вкладом. Тогда зависимость  $K_{\text{iso}}$  от  $\chi$  будет иметь вид

$$K_{\text{iso}}(T) = H^{\text{d}} \chi^{\text{d}} / \mu_{\text{B}} N_{\text{A}}. \quad (6)$$

Отсюда находим, что поляризационное сверхтонкое поле на ядре  $H^{\text{d}}=3.45$  Тл.

Малая величина сверхтонкого поля, отсутствие ванфлековского парамагнетизма и зависимости анизотропии  $\chi$  от температуры и состава указывают на то, что магнитная восприимчивость  $\beta$ -фазы ОВВ определяется их собственной электронной системой и не связана с наличием парамагнитных центров  $V^{4+}$ . Резкое уменьшение  $K_{iso}$  ниже  $T_c$  может быть связано с уменьшением плотности состояний на уровне Ферми. В  $Na_{0.22}V_2O_5$  при 200 К она составляет [7] 0.81 ед./эВ·спин, при 80 К — 0.46 ед./эВ  $\times$   $\langle$ спин.

Для определения изменения орбитальной симметрии электронных состояний на уровне Ферми необходимо проанализировать температурную зависимость аксиального сдвига  $K_{ax}$  от  $\chi$  (рис. 3). Данная зависимость для всех составов в области высоких температур (выше  $T_c$ ) аппроксимируется прямой. Следовательно,  $K_{ax}^{orb}$  не зависит от температуры и вся температурная зависимость  $K_{ax}$  определяется членом  $K_{ax}^{dip}$ , пропорциональным  $\chi^d$  ( $T$ ). Тогда, используя соотношения (3), (4) и значение  $H^{orb} = 455$  кЭ [13], из наклона графика  $K_{ax}(\chi)$  получаем  $F_{xz} + F_{xz} - F_{xy} = 0.086$ ; дипольный и орбитальный вклады в  $K_{ax}$  при 200 К составляют:  $K_{ax}^{dip} = 0.045$ ,  $K_{ax}^{orb} = 0.055$  %. Из полученных данных видно, что увеличение концентрации донорной примеси не приводит к существенным изменениям электронного спектра, а вызывает увеличение плотности состояний на уровне Ферми.

Ниже перехода значения аксиального сдвига резко уменьшаются. Если допустить, что зависимость  $K_{ax}$  от  $\chi$  определяется только зависимостью  $\chi$  от  $T$  (3), (4), то необходимо предположить, что ниже перехода происходит скачкообразное увеличение орбитального вклада. Этот вывод не согласуется с данными по измерению анизотропии магнитной восприимчивости, которая не зависит ни от температуры, ни от состава. Сохраняя значение орбитального вклада в  $K_{ax}$ , каждому значению температуры мы можем поставить в соответствие прямую  $K_{ax} - \chi$  с определенным значением суммы  $F_{xz} + F_{xz} - F_{xy}$ , а учитывая соотношение (5), получим динамику заселенности  $3d$ -электронных орбиталей ванадия. На рис. 4 представлена температурная зависимость относительной заселенности нижнего  $xu$  уровня в  $t_{2g}$ -зоне ванадия. Из полученных данных видно, что ФП приводит к уменьшению заселенности верхних энергетических уровней и увеличению заселенности нижних.

Таким образом, при высоких температурах ( $T > 200$  К) магнитные свойства ОВВ определяются электронами проводимости и не связаны с наличием парамагнитных центров  $V^{4+}$ . При понижении температуры происходит локализация электронов на  $t_{2g}$ -орбиталях ванадия в позиции  $V_1$  и  $V_3$  с образованием волны зарядовой плотности. Период ВЗП равен двум периодам решетки (2b). Уменьшение содержания натрия приводит к понижению температуры перехода и уменьшению амплитуды ВЗП. Этот процесс можно рассматривать как андерсоновскую локализацию, вызванную появлением в системе беспорядка за счет случайного распределения ионов натрия по каналам. Наличие беспорядка в данных соединениях подтверждается обнаруженной нами дробно-степенной зависимостью магнитной восприимчивости при низких температурах и выполнением для электропроводности при температурах ниже 80 К закона [14]  $\sigma(T) = A \exp(-B/T^{\frac{1}{4}})$ .

Авторы благодарят М. В. Садовского за внимание к работе и ценные советы.

#### Список литературы

- [1] Горьков Л. П. // УФН. 1984. Т. 144, № 3. С. 381—413.
- [2] Wadsley A. D. // Acta Cryst. 1955. N 8. P. 695—700.
- [3] Kanai Y., Kagoshima S., Nagasawa H. // Synthetic Metals. 1984. N 9. P. 369—379.
- [4] Maruyama K., Nagasawa H. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 48. N 6. P. 2159—2161.
- [5] Chakraverty B. K., Sienko M. J., Bonnerot J. Phys. Rev. B. 1978. V. 17 N 10. P. 3781—3789.
- [6] Erata T., Takahashi T., Nagasawa H. // Sol. St. Comm. 1981. V. 39. N 2. P. 321—324.
- [7] Дмитриев А. В., Панченко В. Л., Золотухина Л. В., Новак П. Я. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3381—3384.

- [8] Булаевский Л. Н. // УФН. 1975. Т. 115. № 2. С. 263—298.
- [9] Волков В. Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск, УНЦ АН СССР. 1987. 179 с.
- [10] Lazikova N. I., Gubanov V. A., Pletnev R. N. // Int. J. Quant. Chem. 1975. V. 9. P. 691—700.
- [11] Нарат А. // Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970. С. 163—236.
- [12] Плетнев Р. Н., Губанов В. А., Фотиев А. А. ЯМР в оксидных соединениях ванадия. М.: Наука, 128 с.
- [13] Pouget J. P., Lederer P. e. a. // J. Phys. Chem. Sol. 1972. V. 33. P. 1961—1967.
- [14] Капусткин В. К. // Особенности электронного строения и свойства твердофазных соединений титана и ванадия. Свердловск, УНЦ АН СССР, 1982. С. 57—74.

Институт химии УрО АН СССР  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
28 декабря 1989 г.  
В окончательной редакции  
22 мая 1990 г.