

**Г.В. Дорожинська, М.О. Григорчук, Г.В. Дорожинський**

## **ВИЗНАЧЕННЯ ТОВЩИНИ ПЛАЗМОН-НОСІЙНИХ ШАРІВ ФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ**

Вплив конструкторсько-технологічних факторів, зокрема, відхилення товщини плазмоносійного шару від номінального значення, вносить невизначеність у вимірювання методом поверхневого плазмонного резонансу. Методом чисельного моделювання в роботі показано вплив товщини нанорозмірних плівок сенсорів поверхневого плазмонного резонансу на їхні оптичні характеристики. Проведено експериментальне дослідження фотометричним методом спектрів пропускання, виміряні характеристики відбиття золотих плівок різної товщини методом поверхневого плазмонного резонансу та встановлено узгодженість з теоретичними розрахунками. Як інформативний параметр для оцінки товщини нанорозмірних плівок золота сенсорів поверхневого плазмонного резонансу застосовувались коефіцієнти пропускання. Для різних за товщиною зразків характерним є не тільки різниця у кутових положеннях резонансу та інтенсивності відбитого світла в ньому, а також різна ширина резонансних характеристик в області мінімуму та форма графіка інтенсивності при кутах, менших за критичний. Коефіцієнт кореляції між товщиною досліджуваних зразків та відповідними коефіцієнтами пропускання на довжині хвилі 532 нм становить  $r = -0,943$ . Це означає, що між параметрами є кореляція, між ними є лінійна функціональна залежність. Встановлено емпіричну залежність  $d=1100,7712 \cdot T^{0,3328}$  з високим ступенем кореляції ( $r = -0,943$ ) між товщиною та відповідними коефіцієнтами пропускання золотих плівок для  $\lambda=532$  нм. При цьому відносна емпірична похибка визначення товщини не перевищує 3%. Експериментально встановлено залежність максимуму спектра пропускання  $T_{\lambda_{\max}}$  нанорозмірних золотих плівок від товщини цих плівок. При цьому крок визначення товщини не перевищує 1 Å.

Дані дослідження показують перспективність використання монохроматичного фотометричного методу для визначення товщини плазмоносійних нанорозмірних шарів.

**Ключові слова:** поверхневий плазмонний резонанс, товщина нанорозмірних плівок.

### **1. ВСТУП**

Високочутливі оптичні сенсори мають широке застосування для аналізу газових та рідких середовищ в харчовій, хімічній, фармацевтичній промисловості, в екології та медицині. Зокрема, сенсори на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР) [1, 2] є найбільш перспективними для вимірювання низьких концентрацій досліджуваних речовин та аналізу процесів в нанорозмірних досліджуваних шарах в реальному часі, наприклад, утворення та дисоціації міжмолекулярних комплексів. Методи вимірювання, засновані на явищі ППР, приваблюють дослідників насамперед можливістю реєстрації взаємодій без використання міток, високою чутливістю, точністю та відтворюваністю результатів.

Однією зі складових сенсорів на основі ППР є металева нанорозмірна плазмоносійна плівка з від'ємною діелектричною проникністю. Для того, щоб викликати поширення поверхневих плазмонів на межі провідний шар-діелектрик у призмових сенсорах на основі ППР, поверхнева оптична хвиля повинна пройти крізь шар металу. Найбільш широке розповсюдження отримали сенсори з використанням плівки золота як носія плазмонних коливань з більшою стійкістю до хімічного впливу. Існує певна оптимальна товщина металевої плівки для кожної довжини хвилі випромінювання, яка характеризується мінімальним значенням коефіцієнта відбиття [3]. В приладах на основі ППР з призмовим методом збудження поверхневих плазмонів основною вимірюваною величиною є кут, при якому реєструється мінімум інтенсивності відбитого світла на характеристиці відбиття. На кутове положення мінімуму та ширину характеристики відбиття впливають товщина та нанощорсткість поверхні металевої плівки. Вплив товщини та морфології на оптичні константи тонких полікристалічних плівок обумовлено ефектами розсіювання вільних

електронів на межах зерен усередині плівки та на її поверхні, які складають значну долю оптичних втрат [4]. У зв'язку з цим актуальною задачею є контроль та оптимізація морфології плівки стосовно зниження оптичних втрат [5]. Для того, щоб визначити товщину нанорозмірних плазмоносійних шарів, застосовують безліч методів контролю, а саме: скануюча-зондова мікроскопія, рентгенівська рефлектометрія, інтерферометрія, фотометричні методи та ін. В даній роботі розглядається та обґрунтовується монохроматичний фотометричний метод визначення товщини нанорозмірних плівок, нанесених на прозору діелектричну підкладку ППР-сенсорів, що є простим для реалізації, не потребує складних розрахунків та інтерпретації результатів вимірювання.

## 2. ЧИСЕЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ТОВЩИНИ ПЛАЗМОНОСІЙНИХ ШАРІВ НА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Для оцінки впливу товщини металевих шарів на форму резонансної характеристики ППР необхідно промоделювати такі структури та побудувати теоретичні характеристики відбиття. Здійснювали математичне моделювання характеристики відбиття на основі оптичної моделі в рамках макроскопічного підходу Максвелла. Для побудови теоретичних характеристик відбиття використовували формули Френеля і математичний формалізм матриць розсіювання Джонса [6] за методикою, описаною у роботі [7]. Проаналізовано багат шарову структуру: «скляна призма – нанорозмірна плівка золота – аналіт». Теоретична характеристика відбиття  $R(\theta)$  будувалась для багат шарової системи і  $p$ -поляризованого монохроматичного випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda = 650$  нм.

Для багат шарової структури, що складається з паралельних, однорідних та ізотропних шарів, які розміщуються між двома напівбезкінечними середовищами: повітрям та склом, використовувалась  $2 \times 2$  матриця розсіювання  $S$  (1). Шар металу характеризувався комплексним показником заломлення  $n_j$  та товщиною  $d_j$ . Матриця розсіювання визначалась як добуток матриць для межі розділу  $I_m$  та матриць шарів структури  $L$  (1):

$$S = I_{01} L_1 I_{12} L_2 \dots I_{(j-1)j} L_j \dots L_m I_{m(m+1)} \quad (1)$$

Інтегральний коефіцієнт відбиття Френеля визначається елементами першого стовпця матриці  $S$  розсіювання для  $p$ -поляризації (2):

$$R_p = \frac{S_{21p}}{S_{11p}} \quad (2)$$

Френелівські коефіцієнти відбиття і пропускання для межі розділу двох середовищ, що показані у виразі (2), визначаються зі значень комплексних показників заломлення відповідних середовищ і значень кута падіння на межі розділу цих середовищ. Ці значення можна знайти при послідовному застосуванні закону Снеліуса.

Використовуючи вираз для інтегрального коефіцієнта відбиття  $R_p$ , на основі математичного моделювання будували характеристики відбиття  $R(\theta)$  [8]. Математичне моделювання характеристики відбиття  $R(\theta)$  виконували за вихідними параметрами оптичної схеми ППР-приладу серії «Плазмон», на основі наведеної вище багат шарової моделі, через яку проходило світло від джерела  $p$ -поляризованого монохроматичного випромінювання (лазера приладу) з довжиною хвилі 650 нм до кремнієвого фотоприймача.

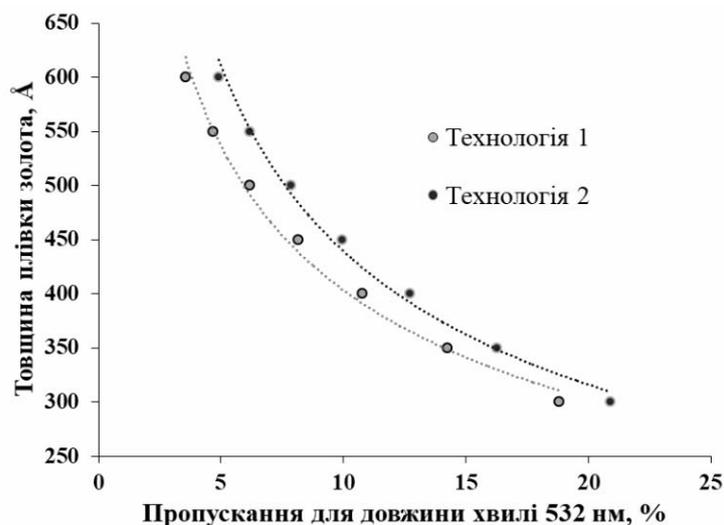


Рис.1. Розрахована залежність коефіцієнта пропускання плівки золота на довжині хвилі 532 нм від її товщини для двох технологій [9, 10].

Для побудови теоретичних характеристик пропускання плівок золота різної товщини було розраховано їхні оптичні товщини  $\tau$  за формулою (3):

$$\tau = \frac{4\pi kd}{\lambda}, \quad (3)$$

де  $k$  – коефіцієнт екстинкції,  $d$  – товщина металевої плівки,  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання.

Коефіцієнт пропускання  $T$  знаходили за формулою  $T = e^{-\tau}$  та будували графік залежності коефіцієнта пропускання від довжини хвилі випромінювання для плівок золота різної товщини. Товщину плівки золота змінювали від 30 нм до 60 нм з кроком 5 нм. Для кожної товщини було побудовано теоретичні характеристики відбиття та спектри пропускання за оптичними константами з двох джерел [9, 10], які відрізнялись технологією осадження плівок металу на діелектричну підкладку. Результати моделювання спектрів показали, що найбільший динамічний діапазон за величиною пропускання для чутливих елементів ППР-сенсорів для плівок золота обраних товщин спостерігався на довжині хвилі 532 нм. Розрахована залежність коефіцієнта пропускання  $T$  від товщини відповідної плівки  $d$  для двох технологій (технологія 1 - [9], технологія 2 - [10]) наведена на рисунку 1.

Коефіцієнти кореляції між товщиною досліджуваних зразків та відповідними коефіцієнтами пропускання на довжині хвилі 532 нм для двох технологій становили відповідно  $r = -0,973$  для [9] і  $r = -0,977$  для [10]. Це означає, що між параметрами є кореляція, яку можна застосовувати для визначення невідомої товщини нанорозмірних металевих плівок за величиною коефіцієнта пропускання.

### 3. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Досліджували чутливі елементи ППР-сенсорів, а саме - пласкі пластинки розміром  $20 \times 20 \times 1$  мм з оптичного скла марки К8 з нанесеним нанорозмірним шаром золота різної товщини на одну з пласких поверхонь. Шар золота наносився на поверхню скла термічним випаровуванням металу у вакуумі на спеціальному обладнанні ВУП-5М. Після осадження металевого шару його гомогенізували шляхом відпалу при температурі  $200^\circ\text{C}$  протягом 2 годин. Досліджувані зразки чутливих елементів були виготовлені в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Для дослідження було обрано 7 чутливих елементів з товщиною металевого шару в межах від 350 до 650 Å.



Рис.2. Зовнішній вигляд ППР-приладу «Плазмон-6».

Різниця в товщині спостерігалась візуально за ступенем пропускання світла при опроміненні на пропускання. Значення товщини відповідного шару визначалось шляхом підгонки вимірної характеристики відбиття для цього шару до теоретичної моделі багатошарової системи ППР-сенсора за допомогою програмного середовища Winspall 3.1. Для вимірювання характеристик відбиття застосовували ППР-прилад «Плазмон-6» (рис. 2), розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, оптична схема якого побудована в геометрії Кречмана.

Для вимірювання характеристики відбиття досліджуваних зразків їх встановлювали через імерсійну рідину (олія для мікроскопів,  $n_D=1,5175$ ) на напівпентапризму приладу «Плазмон-6» зі скла марки К8 ( $n_D=1,5163$ ) для оптичного узгодження призми та скляної пластинки чутливого елемента. Після встановлення виконували вимірювання характеристики відбиття приладом, шляхом обертання призми та одночасного вимірювання інтенсивності відбитого від чутливого елемента світла.

Для вимірювання спектрів пропускання застосовували комерційний спектрофотометр MARADA\_UV-1600 з робочим діапазоном довжин хвиль випромінювання від 190 до 1100 нм та кроком сканування  $p=0,2$  нм, який також працював в режимі фотометра, тобто за дискретними довжинами хвиль. Для вимірювання спектрів пропускання досліджувані пластинки з шаром золота встановлювались у спеціально виготовленому полімерному тримачі.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вимірні та пронормовані характеристики відбиття для досліджуваних зразків наведено на рисунку 3. На рисунку також вказано кут повного внутрішнього відбиття (ПВВ), який для всіх зразків приблизно становив  $41,486^\circ$ , оскільки не залежить від параметрів нанорозмірної плівки через її малу товщину, а визначається величинами показників заломлення скла і досліджуваного середовища, в нашому випадку – кімнатного повітря.

Для різних за товщиною зразків характерним є не тільки різниця у кутових положеннях резонансу та інтенсивності відбитого світла в ньому, а також різна ширина резонансних характеристик в області мінімуму та форма графіка інтенсивності при кутах, менших за критичний, тобто менших ПВВ.

Для визначення комплексної діелектричної проникності золотої плівки кожного чутливого елемента у розрахункове середовище Winspall завантажувалась нормована вимірня характеристика відбиття та відбувалась підгонка теоретичної, змодельованою програмою, характеристики відбиття під вимірну.

В таблиці 1 наведено значення визначених резонансних кутів  $\theta_{SP}$ , величин відбиття в мінімумі характеристики  $R_{SP}$  та розрахованої відносної діелектричної проникності  $\epsilon=\epsilon'+j\cdot\epsilon''$  та товщини  $d$  відповідних плівок золота за допомогою програмного середовища Winspall. Варто зазначити, що для плазмоносійних металів характерним є від'ємне значення дійсної складової комплексної діелектричної проникності, як наведено в таблиці.

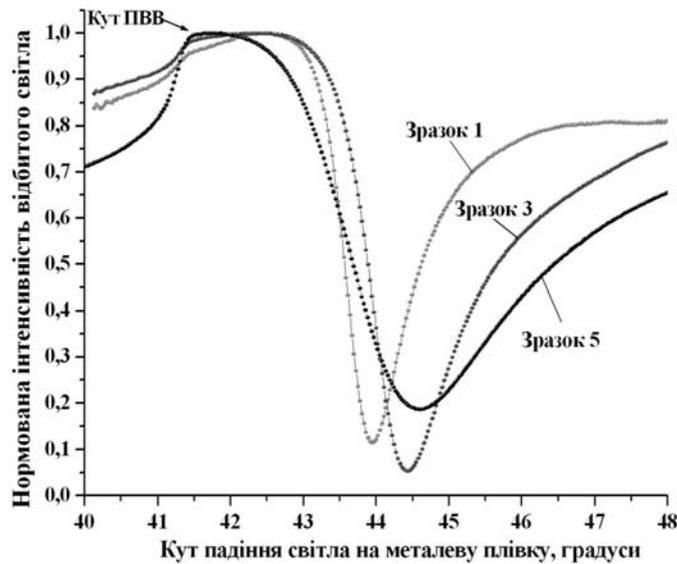


Рис. 3. Виміряні характеристики відбиття для деяких із досліджуваних зразків чутливих елементів: товщиною 501 Å (зразок 1), 445 Å (зразок 3) та 349 Å (зразок 5).

Таблиця 1. Параметри зразків за виміряними характеристиками відбиття.

| №з/п | $\theta_{SP}$ , кут.град. | $R_{SP}$ | $d$ , Å | $\epsilon'$ | $\epsilon''$ | $d_{app}$ , Å | $\delta d_{app}$ , % |
|------|---------------------------|----------|---------|-------------|--------------|---------------|----------------------|
| 1.   | 43,939                    | 0,1147   | 501,2   | -14,494     | 1,958        | 509,8         | 1,73                 |
| 2.   | 44,032                    | 0,0397   | 412,0   | -12,423     | 1,377        | 401,5         | -2,54                |
| 3.   | 44,439                    | 0,0531   | 445,0   | -14,697     | 2,315        | 440,2         | -1,07                |
| 4.   | 44,392                    | 0,0584   | 368,2   | -12,229     | 1,716        | 375,1         | 1,87                 |
| 5.   | 44,600                    | 0,1851   | 349,4   | -11,414     | 1,305        | 352,5         | 0,9                  |
| 6.   | 43,992                    | 0,3581   | 624,0   | -13,968     | 1,669        | 621,9         | -0,34                |
| 7.   | 44,417                    | 0,2398   | 340,0   | -10,196     | 1,191        | 338,1         | -0,47                |

Виміряні спектри пропускання досліджуваних зразків у видимому діапазоні довжин хвиль 350...750 нм наведено на рисунку 4. В таблиці 2 наведено значення коефіцієнта пропускання для цих зразків на довжинах хвиль комерційно-доступних, найбільш поширених малопотужних (до 100 мВт) напівпровідникових лазерів, а саме: для довжин 409, 520, 532, 635 та 650 нм.

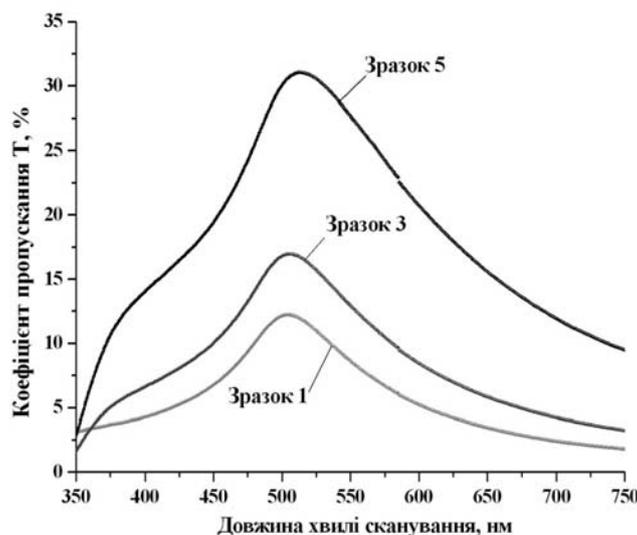


Рис.4. Виміряні спектри пропускання у видимому діапазоні довжин хвиль для деяких із досліджуваних зразків чутливих елементів: товщиною 501 Å (зразок 1), 445 Å (зразок 3) та 349 Å (зразок 5).

Особливістю вимірних спектрів нанорозмірних золотих плівок була наявність характерного піку  $T_{\lambda_{\max}}$  на графіках спектрів в діапазоні довжини хвилі  $\lambda_{\max}$  від 500 до 515 нм в залежності від абсолютної величини максимуму пропускання. Тобто спектральне положення піку залежало від товщини плівки.

З таблиці 1 видно, що діапазон зміни параметра  $\lambda_{\max}$  становить  $514-502=12$  нм, що для діапазону товщини металевого шару  $650-350=300$  Å забезпечує крок визначення товщини за спектром  $0,04$  нм/Å. Тобто для кроку вимірювання  $0,2$  нм, використаного в дослідженні спектрофотометра, крок визначення товщини становить  $5$  Å. При цьому для параметра  $T_{\lambda_{\max}}$  діапазон зміни становить приблизно  $28$  %, що забезпечує крок визначення товщини за пропусканням  $0,093$  %/Å. Для кроку вимірювання коефіцієнта пропускання  $0,1$  %, використаного в дослідженні спектрофотометра, крок визначення товщини  $b$  становить приблизно  $1$  Å, тобто в  $5$  разів менший, ніж для параметра  $\lambda_{\max}$ . Тому застосування коефіцієнта пропускання як інформативного параметра для оцінки товщини нанорозмірних плівок золота ППР-сенсорів є обґрунтованим вибором. З таблиці видно, що найкраща роздільна здатність вимірювання забезпечується для довжин хвиль комерційних лазерів  $520$  нм та  $532$  нм, тобто зелених лазерів.

З таблиці 2 видно, що діапазон розрахованої товщини металевого шару складає  $624-340=284$  Å, величина якого дещо менша заданої вище ( $300$  Å), а це означає, що крок сканування стає ще меншим, хоча співвідношення для різних довжин хвиль сканування спектрів пропускання залишається незмінним. Коефіцієнт кореляції між товщиною досліджуваних зразків та відповідними коефіцієнтами пропускання на довжині хвилі  $532$  нм становить  $r = -0,943$ . Це означає, що між параметрами є кореляція, між ними є лінійна функціональна залежність, графік якої наведено на рисунку 5.

Таблиця 2. Вимірні характеристики спектрів пропускання зразків.

| №з/п    | $\lambda_{\max}$ , нм | $T_{\lambda_{\max}}$ , % | $T_{409\text{нм}}$ , % | $T_{520\text{нм}}$ , % | $T_{532\text{нм}}$ , % | $T_{635\text{нм}}$ , % | $T_{650\text{нм}}$ , % |
|---------|-----------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1.      | 504                   | 12,2                     | 4,8                    | 12,1                   | 10,1                   | 4,3                    | 3,5                    |
| 2.      | 507                   | 22,9                     | 10,2                   | 21,8                   | 20,7                   | 9,3                    | 8,9                    |
| 3.      | 505                   | 16,9                     | 7,4                    | 16,9                   | 15,7                   | 6,9                    | 6,3                    |
| 4.      | 511                   | 28,0                     | 12,2                   | 26,3                   | 25,4                   | 14,2                   | 12,1                   |
| 5.      | 513                   | 31,0                     | 14,2                   | 29,9                   | 30,6                   | 16,3                   | 16,8                   |
| 6.      | 502                   | 6,6                      | 2,0                    | 6,2                    | 5,6                    | 1,9                    | 1,7                    |
| 7.      | 514                   | 34,8                     | 16,1                   | 33,9                   | 34,7                   | 18,5                   | 19,8                   |
| $b$ , Å |                       | ~1                       | 2,1                    | ~1                     | ~1                     | 1,8                    | 1,7                    |

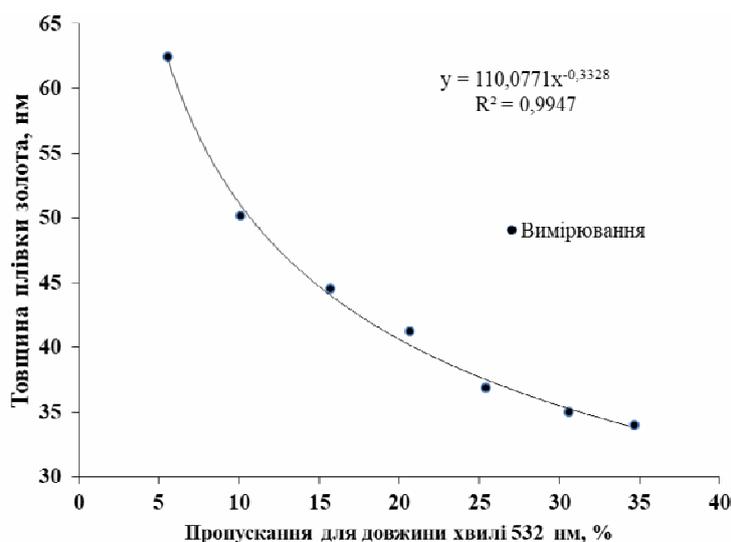


Рис.5. Залежність товщини плівки золота від коефіцієнта пропускання плівки на довжині хвилі  $532$  нм.

Якщо розмістити досліджувані зразки за зростанням товщини плівки металу і побудувати залежність розрахованих значень товщини золота від коефіцієнта пропускання для відповідних зразків на довжині хвилі 532 нм, то отримана залежність добре апроксимується ступеневою функцією  $d=1100,7712 \cdot T^{0,3328}$  з коефіцієнтом узгодження  $R^2 = 0,9947$ . Розраховані значення товщини плівки золота за цією функцією суттєво не відрізняються від отриманих підгонкою (таблиця 2, сьомий рядок), тому відносна похибка апроксимації не перевищує 3%.

## 5. ВИСНОВКИ

До основних факторів, які вносять невизначеність у вимірювання методом ППР, відносять вплив конструкторсько-технологічних факторів, зокрема, відхилення товщини плазмон-носіїного шару від номінального значення. Тому контроль товщини металевого шару ППР-сенсорів є актуальною задачею.

Проведено експериментальне дослідження фотометричним методом спектрів пропускання, виміряно характеристики відбиття золотих плівок різної товщини методом ППР та встановлено узгодженість з теоретичними розрахунками.

Експериментально встановлено залежність максимуму спектра пропускання  $T_{\lambda_{\max}}$  нанорозмірних золотих плівок від товщини цих плівок. При цьому крок визначення товщини не перевищував 1 Å.

Встановлено емпіричну залежність  $d=1100,7712 \cdot T^{0,3328}$  з високим ступенем кореляції ( $r = - 0,943$ ) між товщиною та відповідними коефіцієнтами пропускання золотих плівок для  $\lambda=532$  нм. При цьому відносна емпірична похибка визначення товщини не перевищує 3%.

Дані дослідження показують перспективність використання монохроматичного фотометричного методу для визначення товщини плазмон-носіїних нанорозмірних шарів.

**H.V. Dorozinska, M. O. Hryhorchuk, G.V. Dorozinsky**

### **DETERMINATION OF THE THICKNESS OF PLASMON CARRIER LAYERS BY THE PHOTOMETRIC METHOD**

The influence of design and technological factors, in particular, the deviation of the thickness of the plasma-carrying layer from the nominal value, introduces uncertainty into the measurement by the method of surface plasmon resonance. The effect of the thickness of nanoscale films of surface plasmon resonance sensors on the characteristics of these sensors is shown in the work using the method of numerical modeling. An experimental study of the transmission spectra and reflection characteristics of gold films of different thicknesses was conducted and consistency with theoretical calculations was established. Transmittance coefficients were used as an informative parameter for estimating the thickness of nanosized gold films of surface plasmon resonance sensors. Not only the difference in the angular positions of the resonance and the intensity of the reflected light in it, but also the different width of the resonance characteristics in the region of the minimum and the shape of the intensity graph at angles smaller than the critical one are characteristic for samples with different thicknesses. The correlation coefficient between the thickness of the studied samples and the corresponding transmission coefficients at a wavelength of 532 nm is  $r = - 0.943$ . This means that there is a correlation between the parameters, there is a linear functional dependence between them. An empirical dependence of  $d=1100.7712 \cdot T^{0.3328}$  with a high degree of correlation ( $r = - 0.943$ ) was established between the thickness and the corresponding transmittance coefficients of gold films for  $\lambda=532$  nm. With this relative empirical error of thickness determination does not exceed 3%. The dependence of the maximum transmission spectrum  $T_{\lambda_{\max}}$  of nanosized gold films on the thickness of these films was experimentally established. At this step, the thickness determination did not exceed 1 Å.

The research data show the prospects of using the monochromatic photometric method to determine the thickness of plasma-carrying nanoscale layers.

**Keywords:** surface plasmon resonance, thickness of nanoscale films.

1. Homola J., Yee S. and Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B*. 1999. **54**. P.3–15.
2. Войтович И. Д. Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения. К.: Сталь. 2011.
3. Kretschmann E. Die bestimmung optischer konstanten von metallen durch anregung von oberflächen plasmaschwingungen. *Zeitschrift für Physik*. 1971. **241**. P.313-324.
4. Zhang S., Pei Y., Liu L. Dielectric function of polycrystalline gold films: Effects of grain boundary and temperature. *J. Appl. Phys.* 2018. **124**. P. 165301.
5. Chen K.-P., Drachev V. P., Borneman J. D., Kildishev A. V., Shalaev V. M. Drude relaxation rate in gained gold nanoantennas. *Nano Lett.* 2010. **10**. P. 916–922.
6. Azzam R. M. A., Bashara N. M. Ellipsometry and Polarized Light. North-Holland Publishing Company. 1977.
7. Chegel V. I., Shirshov Yu. M., Kostyukevich S. O. [et al.] Experimental investigations and computer modelling of the photochemical processes in Ag-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> structure susing surface plasmon resonance spectroscopy. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics&Optoelectronics*. 2001. **4**, № 4. P. 301–306.
8. Дорожинська Г. В., Маслов В. П., Маркін М. О. Інформаційні, інтелектуальні та нанотехнології: лабораторний практикум. 2019. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.
9. Yakubovsky D. I., Arsenin A. V., Stebunov Yu. V. [et al.] Optical constants and structural properties of thin gold films. *Opt. Express*. 2017. **25**, №21. P. 25574-25587.
10. Rosenblatt G., Simkhovich B., Bartal G., Orenstein M. Nonmodal Plasmonics: Controlling the Forced Optical Response of Nanostructures. *Physical Review X*. 2020. **10**, №1. P. 011071.

Інститут фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
41, проспект Науки,  
03680 Київ, Україна  
E-mail: annakushnir30@ukr.net

Отримано 16.08.2022