

УДК 691.327:666.973.6

М. А. Цысарь (г. Киев)

Использование сканирующего туннельного микроскопа с алмазным острием для исследования структурных особенностей ta-C-пленки

Проведено физико-математическое моделирование поверхности алмазоподобной углеродной (ta-C) пленки для области перехода sp^2/sp^3 -фаз и представлены результаты ее исследования методом сканирующей туннельной микроскопии при использовании острия из полупроводникового монокристалла алмаза, легированного бором. Показано, что перепад высот в граничном слое sp^2/sp^3 -фаз не связан с функциональными особенностями туннельного микроскопа. С использованием трех независимых методов проведен фрактальный анализ поверхности, контура и профиля сечения, и на основе этого подтвержден факт принадлежности поверхности к фрактальным броуновским. Показано, что площадь реальной исследуемой поверхности может значительно превышать площадь видимого контактного окна.

Ключевые слова: алмазоподобная углеродная пленка, физико-математическая модель, сканирующий туннельный микроскоп, острие из полупроводникового монокристалла алмаза.

ВВЕДЕНИЕ

Микроэлектроника – это неотъемлемая часть пятого технологического уклада. Рынок товаров диктует свои условия: миниатюризация носителей информации, а также устройств персонального пользования требует разработки технологий, основанных на новых материалах. Не удивительно, что огромное количество работ отечественных и зарубежных авторов связано с разработками именно в этой сфере. На смену кремнию, который как материал для электронных устройств фактически себя изжил, приходят более износостойкие, термостойкие углеродные материалы [1]. К этому классу материалов относятся и ta-C-пленки.

К преимуществам ta-C-пленок можно отнести возможность контролировать механические, электрические, оптические и термодинамические свойства варьированием соотношения sp^2/sp^3 -фаз на этапе нанесения пленки [2], а также целенаправленно создавать углеродные наноструктуры с заданной конфигурацией и расположением наноэлементов путем нанофазных превращений материала пленки под внешним локальным воздействием.

Однако такие прецизионно точные операции на наноуровне можно осуществлять только с использованием зондовых методов. Выбор адекватных условий и нанотехнологических приемов для получения стабильных воспроизводимых результатов в воздушной среде до сих пор является актуальной задачей. Для исследования структуры алмазоподобных пленок особенно важны методы, способные дать не только информацию по топографии поверхности, но и по электронной структуре материала. Таким образом, сканирующая

туннельная микроскопия (СТМ) является универсальным методом для решения поставленных задач. Однако большая запрещенная зона алмазной составляющей повышает риск контакта острие–образец, что усложняет применение этого метода. Данная задача может быть решена при использовании острия из полупроводникового монокристалла алмаза, легированного бором. Преимуществом такого острия является его повышенная формостойкость, что дает возможность одним острием проводить и литографические операции, и их контроль [3].

В работе исследованы та-С-пленки с помощью сканирующего туннельного микроскопа, оснащенного острием из полупроводникового монокристалла алмаза, легированного бором и заточенного в форме пирамиды Берковича. Практическая ценность этих исследований заключается в четком определении границ между фазами, что весьма важно при производстве микроэлектромеханических систем [1]. Для повышения точности анализа экспериментальных данных использовали понятие фрактальной броуновской поверхности, согласно которого определяли значение фрактальной размерности и реальное соотношение площади sp^2/sp^3 -фаз.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Особенности мезоскопического строения аморфного углерода являются одним из уникальных свойств та-С-пленок. Алмазоподобные пленки состоят из двух встроенных друг в друга фаз, одна из которых характеризуется sp^3 -гибридизацией атомов углерода, тетраэдрической структурой и большой (4 эВ) запрещенной зоной, другая – графитная с sp^2 -типом гибридизации, обладает проводимостью и не имеет запрещенной зоны. Содержание алмазной составляющей варьируется в пределах 75–85 % [1]. При этом уровень Ферми оказывается несколько ближе к валентной зоне, чем к зоне проводимости, что говорит о некотором преобладании p -типа проводимости в та-С-пленках [4].

Согласно исследованиям с помощью СТМ, обе фазы являются модифицированными. Так, например, в [5] показано, что sp^3 -гибридизированный углерод на поверхности таких пленок имеет валентный угол равный 108° , а не стандартный – $109^\circ 28'$. На СТМ-изображении виден каждый атом углерода, а это свидетельствует о локализованных по Кекуле π -связях, характерных для мелкозернистых поликристаллических углеводородов. Следует отметить, что на классическом СТМ-изображении пиролитического графита виден только каждый второй атом [4]. В [6] на изображении поверхности наблюдаются домены, размер которых варьируется от 20 до 40 Å. Увеличение температуры подложки приводит к смещению равновесия в sp^2 -гибридной фазе, повышающего стабильность ее структуры. Если немодифицированный пиролитический графит имеет ступенчатую послойную структуру со смещением типа АБАБ, то равновесная структура, наблюдаемая в та-С-пленках, имеет дальний порядок типа АААА.

Сведения о структурных особенностях составляющих на поверхности пленки весьма противоречивы, однако это связано лишь с различными подходами к расшифровке экспериментальных данных. В [7] на сканах поверхности наблюдали структуру с шагом $2,5 \times 3,4$ Å, что соответствует кристаллографической плоскости (010) пиролитического графита. Анализ СТМ-изображений в [8] показал, что sp^3 -фаза выходит на поверхность ГЦК-решеткой с шагом 3,5 Å, а это соответствует кристаллографической плоскости (001). Следовательно, можно сделать вывод, что стыковка между sp^2/sp^3 -фазами

осуществляется в плоскостях (001) и (111) соответственно. Также, согласно [9], в пленке наблюдается напряженно-деформированное состояние, вызванное несопадением шага решеток. На основании несложных геометрических расчетов автором определено, что это может привести к изменению значения валентного угла на поверхности пленки алмазной составляющей на $1^{\circ}26'$, угол в этом случае равен $108^{\circ}02'$, что отлично коррелирует с данными [5].

Включения углеродной составляющей могут достигать размера нескольких сотен нанометров. Так, при конденсации углеродной плазмы на поверхности покрытия образуются выступы в виде конусов и вискерсов. На поверхности та-С-пленок наблюдаются каплевидные выступы sp^2 -фазы [10].

В [5] приведены данные, свидетельствующие о различии в строении та-С-пленки на поверхности и в объеме. Так, при стравливании верхнего слоя до глубины в 15 \AA было определено, что содержание sp^2 -фазы снижается, а запрещенная зона становится шире, чем на поверхности. В [10] показано, что с увеличением толщины пленки от 100 до 1000 нм величина выступов изменяется от 97 до 457 нм соответственно. Там же отмечен факт формирования неровностей из-за разного процентного содержания фаз еще на начальных этапах осаждения.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Первая двухфазная модель пленки с аморфным углеродом была построена в 1987 г. Робертсоном и О'Рейли [11]. Эта модель представляет собой соединение нескольких плоских геометрических фигур, а не реальную молекулярную расчетную модель. Более современная ее интерпретация была представлена сотрудниками "Noval Research Laboratory" [12]. Эта модель уже больше походит на классические молекулярные модели, но у нее также много недостатков. Первый – это полное отсутствие привязок к кристаллографическим направлениям, второй, не менее существенный – тот факт, что в модели не учитывается геометрия кристаллической решетки. Общим недостатком моделей можно считать чрезмерную идеализацию.

В [13] автор уже рассматривал моделирование формирования СТМ-изображения пиролитического графита. Процесс моделирования состоит из двух этапов. Первый этап сводится к построению точной физической модели поверхностного слоя атомов, которая соответствует объемной кристаллической решетке исследуемого материала с учетом таких величин, как межатомное расстояние и радиус атомов вещества. На втором этапе, в зависимости от значений уровней Ферми, а также работы выхода электрона для пары острейобразец, формируется модельное СТМ-изображение поверхности.

Для модельного формирования поверхностного слоя атомов предварительно построим объемную решетку, соблюдая пропорции в размерах межатомных расстояний. В теоретических исследованиях уже были рассмотрены ориентации sp^2 - и sp^3 -фаз в объеме та-С-пленки. С учетом того, что стыковка между sp^2/sp^3 -фазами происходит в плоскостях (001) и (111), автором была представлена модель такой комбинации кристаллических решеток (рис. 1).

В соответствии с моделью объемной решетки (см. рис. 1) формируем поверхностный слой атомов (рис. 2). Для этого необходимо принять следующие упрощения:

- рассматриваем только участки, прилегающие к границе фаз;
- поверхности обеих фаз считаем плоскими;
- граница соединения является прямой.

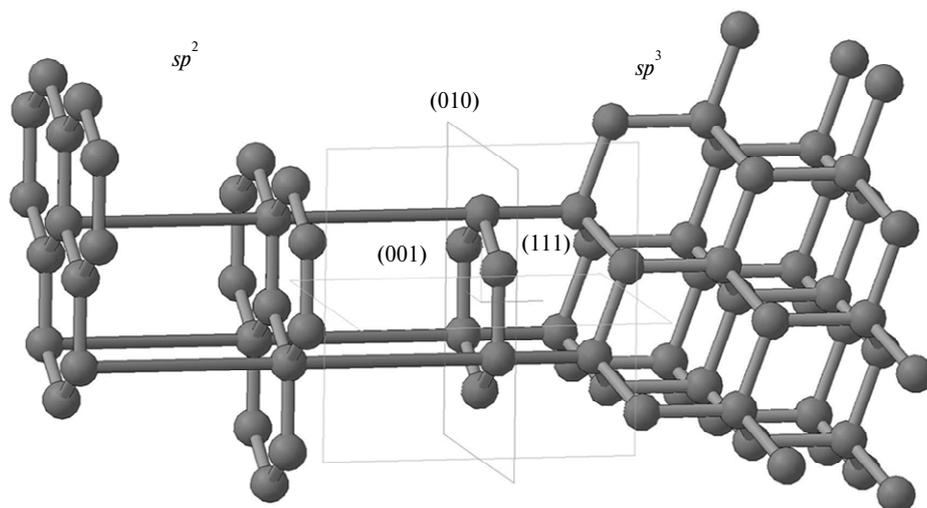


Рис. 1. Модельное представление комбинации решеток sp^2/sp^3 -фазы в плоскостях (001) и (111).

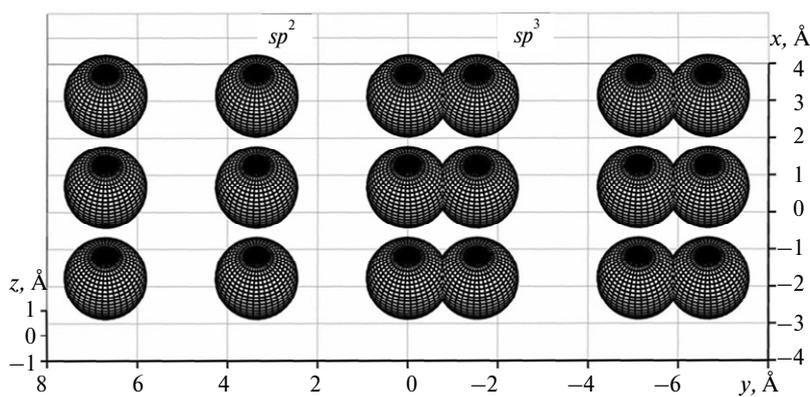


Рис. 2. Модельное представление поверхности соединения sp^2/sp^3 -фаз.

Данные упрощения при построении модели делаются для того, чтобы точно определить скачкообразное изменение в величине профиля поверхности при переходе от области с более низкой проводимостью sp^3 -фазы к области с более высокой проводимостью sp^2 -фазы, а также исключить из расчетов реальную геометрию исследуемой поверхности.

При рассмотрении характеристик проводимости в та-С-пленке установлено, что в sp^3 -фазе преобладает проводимость p -типа, а проводимость sp^2 -фазы в кристаллографическом направлении (010) является металлической. Работа выхода электрона для пиролитического графита в этом направлении составляет 4,45 эВ, для алмазной фазы эта величина неизвестна. Рассчитать ее можно, используя математическую базу из [13]. В нормальном к поверхности направлении работа выхода электрона равна 0,87 эВ. На основе этих данных и построенного модельного изображения поверхности формируем модельное СТМ-изображение поверхности та-С-пленки (рис. 3) в районе границы перехода при заданном значении зазора между острием и образцом $\Delta z = 2$ нм и напряжении смещения $V = 0,7$ В.

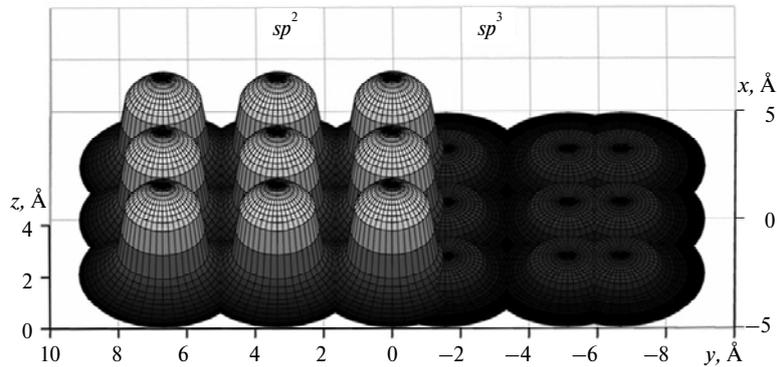


Рис. 3. Модельное СТМ-изображение поверхности та-С-пленки на границе раздела sp^2/sp^3 -фаз.

Перепад высот профиля на смоделированной поверхности при переходе границы между sp^2/sp^3 -фазами составляет 4 Å (см. рис. 3). Экспериментально показано, что sp^2 -фаза имеет каплевидную форму на СТМ-изображениях, связанную, очевидно, с особенностями кристаллической структуры. Существует некий угол наклона ($11^\circ 93'$), обусловленный смещением слоев (см. рис. 1). Произведя несложные геометрические расчеты для каплевидного включения sp^2 -фазы с границей в форме круга радиусом 100 нм, получим величину перепада высот между границей и центром, связанного с особенностями кристаллического строения, равную ~ 11 нм. Следовательно, суперпозиция перепадов высот между sp^2/sp^3 -фазами будет характеризоваться особенностями кристаллического строения именно на наноуровне.

Исследование поверхности та-С-пленки проводили на сканирующем туннельном микроскопе с острием из полупроводникового монокристалла алмаза, легированного бором и заточенного в форме пирамиды Берковича с радиусом при вершине 120 нм. Данный прибор позволяет проводить сканирование с различным шагом и разным количеством точек дискретизации, минимальный шаг сканирования – 1 нм. Исследование морфологических особенностей поверхности можно проводить на воздухе при нормальных условиях при постоянной высоте либо при постоянном зазоре для пары острие–поверхность.

На основе модельного представления об исследуемом материале, а также с учетом возможностей прибора, была сформулирована экспериментальная задача. Несмотря на довольно большой процент sp^2 -фазы на поверхности пленки, точная локализация ее включений не определена, поэтому предварительно сканировали поверхность с максимальным шагом 64 нм, чтобы выявить участки с sp^2 -фазой. После локализации включений проводили более детальное изучение отдельных участков, ограниченных площадью 60×60 нм. С учетом того, что перепад высот достаточно велик, исследования проводили в режиме постоянной высоты – система обратной связи поддерживает острие на постоянной высоте над поверхностью образца, снижая риск контакта.

Полагая, что исследуемая поверхность та-С является фрактальным объектом, для ее анализа автор использовал представления о фрактальном объеме. Согласно [14], фрактальный объем можно представить в виде множества элементарных сегментов, таких как точки или элементарные фигуры, покрывающие или заполняющие исследуемый объект. Фрактальный анализ проводили с использованием трех известных подходов [15], основанных на фрак-

тальном анализе самой поверхности, контура ее сечения в горизонтальной плоскости и профиля – в вертикальной. Этим трем подходам соответствуют три вида определяемых фрактальных размерностей – поверхности D_f , ее контура D_c и профиля D_l . Для определения D_f используется так называемый метод триангуляции. Метод реализуется в три этапа. На первом этапе исходная поверхность помещается в пространственную кубическую сетку, элементы которой последовательно дробятся на более мелкие кубы до тех пор, пока их грани пересекаются границей реальной поверхности. Вторым этапом метода является построение тетраэдрической сетки на основе полученного разбиения на кубы. Отметим, что координаты точек оснований пирамид соответствуют реальным точкам поверхности. В результате получаем расчетное значение суммарной площади S_p боковых поверхностей пирамид в зависимости от длины ребра основания пирамиды δ , которая при $\delta \rightarrow 0$ асимптотически стремится к действительной площади S_d исследуемой поверхности (ей соответствует топологическая площадь контакта S_w). Для зондовых методов исследования поверхности в большинстве случаев δ выбирается равной шагу сканирования, что позволяет применить более простой математический аппарат. При фрактальном анализе контура поверхности рассматривается изображение, полученное сечением горизонтальной плоскостью, параллельной средней плоскости исследуемой поверхности. Результирующее изображение состоит из контуров отдельных неровностей, характеризуемых периметром P и площадью S , в соответствии с которыми и определяется D_c . При анализе профиля поверхности фрактальная размерность профиля D_l также определяется величиной шага сканирования δ , реальной L_0 и расчетной L длиной профиля поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с поставленной задачей была проведена серия экспериментов, результатом которых стал ряд СТМ-изображений площадью от 4080×4080 до 60×60 нм. Изображения были получены при следующих параметрах сканирования: напряжение смещения – 0,7 В, ток стабилизации – 2 нА, время выдержки – 2 мс. Для получения более достоверных данных сканирование осуществляли как в направлении x , так и в направлении y . На рис. 4, *a* представлено одно из таких изображений поверхности с включением sp^2 -фазы при оптимальном для размеров этого включения шаге сканирования.

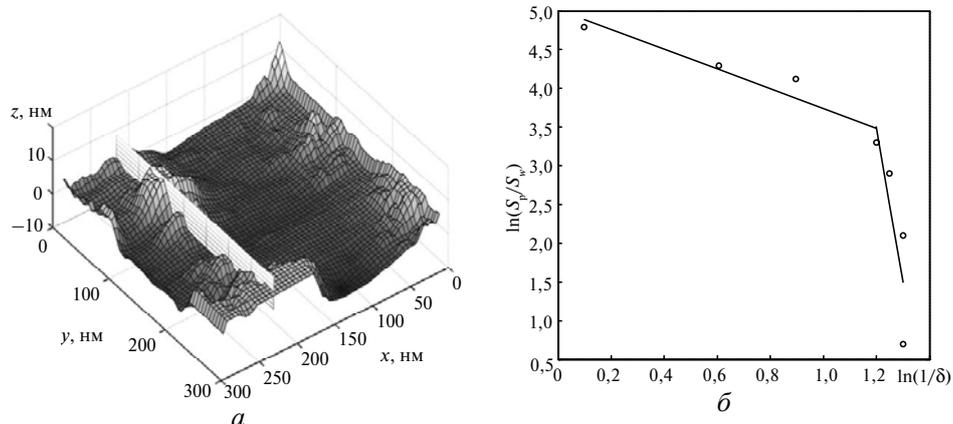


Рис. 4. СТМ-изображение поверхности та-С-пленки с включением sp^2 -фазы, площадь сканирования – 300×300 нм (*a*); зависимость $\ln(S_p/S_w)$ от $\ln(1/\delta)$ для определения фрактальной размерности поверхности методом триангуляции (*б*).

Исходя из основных особенностей фрактального анализа СТМ-изображений поверхности твердых тел, можно сделать вывод, что наблюдаемое поведение размерности D_f та-С-пленки является следствием значительного изменения величины δ . Очевидно, что для больших значений δ поверхность оказывается не фрактальной. В этом случае топологическая фрактальная размерность приблизительно равна 2. И, наоборот, при малых значениях δ даже поверхность, имеющая нанодфекты, становится фрактальной. Область малых значений δ , для которых поверхность ведет себя как фрактальный объект, соответствует так называемому локальному приближению, имеющему точку перехода (см. рис. 4, б) $\delta = 10$ нм, соответствующую площадке сканирования $1,2 \times 1,2$ мкм.

На рис. 5, а представлено контурное изображение горизонтального сечения рельефа рабочей поверхности та-С-пленки (см. рис. 4, а), светлые островки соответствуют сечению отдельных неровностей. Фрактальный анализ проводили на основе зависимости $\ln S$ от $\ln P$, которую можно охарактеризовать как линейную (рис. 5, б). Следует отметить, что при увеличении шага сканирования более мелкие неровности сливаются с более крупными, которые переходят в волнообразный основной рельеф поверхности. При этом формирующиеся неровности распределены по поверхности не однородно, а имеют вид локальных образований, похожих на облака, о чем упоминается в [15]. Задача фрактального анализа такого типа образований усложняется тем, что для них необходима некая интегральная характеристика по нескольким сечениям.

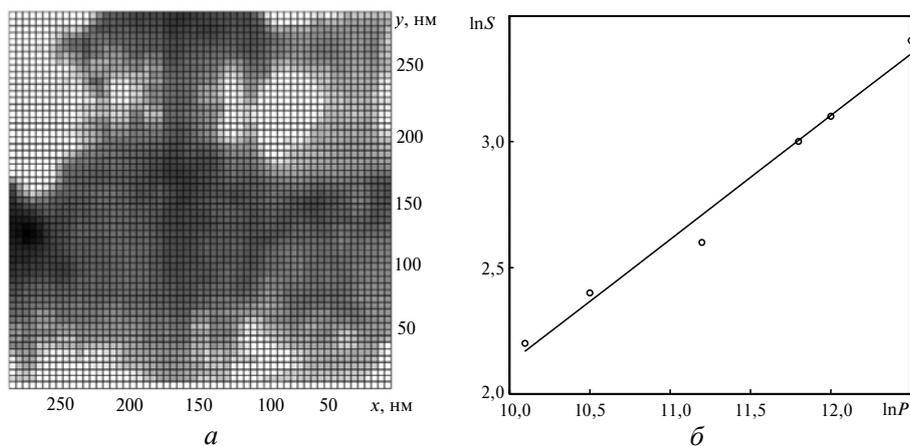


Рис. 5. Усеченное СТМ-изображение поверхности та-С-пленки с включением sp^2 -фазы, площадь сканирования – 300×300 нм (а); зависимость $\ln S$ от $\ln P$ для определения фрактальной линейной размерности методом горизонтальных сечений (б).

На рис. 6, а приведен профиль, полученный вертикальным сечением рельефа поверхности та-С-пленки плоскостью α (см. рис. 4, а). Представленное каплевидное включение sp^2 -фазы (рис. 4, а) имеет высоту 14 нм. Экспериментально показано, что максимальная высота такого рода включений на поверхности пленки составляет 20 нм. Фрактальный анализ включений sp^2 -фазы поверхности та-С-пленок проводили по усредненным данным семи профилей, полученных при разном шаге сканирования. Согласно зависимости $\ln(L/L_0)$ от $\ln(1/\delta)$ (см. рис. 6, б), определяем точку перелома, которая соответствует максимально допустимому шагу сканирования.

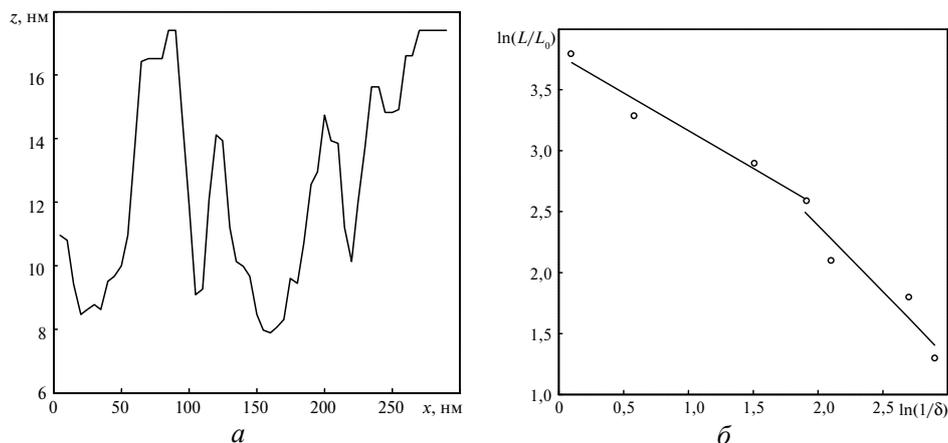


Рис. 6. Профиль поверхности та-С-пленки с включением sp^2 -фазы (а); зависимость $\ln(L/L_0)$ от $\ln(1/\delta)$ для определения фрактальной размерности профилей (б).

В результате проведенных исследований можно заключить, что полученная методом осаждения из газовой фазы та-С-пленка имеет на поверхности самоафинные формирования рельефа, которые можно охарактеризовать в локальном приближении набором значений фрактальных размерностей (таблица).

Фрактальные размерности поверхности в зависимости от шага сканирования

δ , нм	1	2	5	10	20	50	68
D_f	3,0	2,961	2,824	2,573	2,569	2,201	2
D_c	2,0	1,902	1,841	0,999	0,998	0,934	0,5
D_l	2,0	1,927	1,642	1,534	1,465	0,982	0,5

Из таблицы видно, что с уменьшением шага сканирования наблюдается увеличение размерности поверхности. На основании приведенных в таблице данных оптимальный шаг сканирования равен 5 нм. Полученному D_c соответствует расчетная фрактальная размерность поверхности, близкая к значению, определенному методом триангуляции: $D_f = D_c + 1 = 2,841 \pm 0,1$.

Для профиля поверхности, соответствующего рис. 6, а (наименьшие значения измерительного масштаба), величина $D_f = D_l + 1 = 2,624 \pm 0,07$ наименее точно совпадает с величиной, определенной методом триангуляции ($D_f = 2,824 \pm 0,01$). Следует отметить, что, несмотря на достаточно хорошее совпадение, точность данного метода зависит от выбора профиля вертикального сечения и поэтому уступает методу триангуляции.

ВЫВОДЫ

По расчетным данным, полученным на основании точной физико-математической модели алмазоподобной углеродной (та-С) пленки, построенной исходя из имеющихся данных по структурным особенностям и кристаллическому строению, перепад высот между sp^2/sp^3 -фазами составляет 4 Å. По данным, полученным на основании геометрических расчетов для каплевидного включения sp^2 -фазы, величина перепада высот между границей и центром включения составляет ~ 11 нм, т. е. суперпозиция перепадов высот

между фазами характеризуется особенностями кристаллического строения на наноуровне.

Максимальный размер нановыступов на поверхности та-C-пленки, исследованных методом сканирующей зондовой микроскопии на площадях от 60×60 до 4080×4080 нм, составляет 97 нм.

Оптимальное значение шага сканирования поверхности составляет 5 нм. Три метода определения величины фрактальной размерности дают близкие значения – согласно методу триангуляции, фрактальная размерность поверхности $D_f = 2,824 \pm 0,01$, по фрактальному анализу контура поверхности – $D_f = 2,841 \pm 0,1$, по фрактальному анализу профиля поверхности – $D_f = 2,624 \pm 0,07$ (этот метод наименее точный).

Проведено фізико-математичне моделювання поверхні та-C-вуглецевої алмазоподібної плівки для зони переходу sp^2/sp^3 -фаз і представлено результати її дослідження методом сканівної тунельної мікроскопії з використанням індентору із напівпровідникового монокристалу алмазу, легованого бором. Показано, що перепад висот в граничному шарі sp^2/sp^3 -фаз не пов'язаний з функціональними особливостями тунельного мікроскопу. З використанням трьох незалежних методів проведено фрактальний аналіз поверхні, контуру і профілю перетину, на основі чого підтверджено факт приналежності поверхні до фрактальних броунівських. Показано, що площа реальної поверхні може значно перевищувати площу видимого контактного вікна.

Ключові слова: алмазоподібна вуглецева плівка, фізико-математична модель, сканівний тунельний мікроскоп, вістря з напівпровідникового монокристалу алмазу.

A physicomathematical modeling of the surface of a diamond-like carbon (ta-C) film is performed for the sp^2/sp^3 phase transition region, and results of scanning tunneling microscopic examination using a boron-doped single-crystal semiconductor diamond tip are provided. It is demonstrated that the height difference in the sp^2/sp^3 interface layer is not related to functional features of the tunneling microscope. A fractal analysis of the surface, contour, and profile of the section has been carried out by three independent methods; and the findings confirm that the surface belongs to the category of fractal Browning surfaces. It is shown that the real surface area under study can greatly exceed the area of the visible contact window.

Keywords: diamond-like carbon film, physicomathematical model, scanning tunneling microscope, boron-doped single-crystal semiconductor diamond tip.

1. Cho S. W., Chasiotis I., Friedman T. A., Sullivan J. Direct measurements of Young's modulus, Poisson's ratio and failure properties of ta-C MEMS // J. Microm. Microeng. – 2005. – **15**. – P. 728–735.
2. Комленок М. С., Пименов С. М., Кононенко В. В. и др. Лазерное микроструктурирование поверхности сверхтвердых аморфных углеродных пленок // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – № 3. – С. 48–53.
3. Лысенко О. Г. Применение сканирующего зондового микроскопа с алмазным острием в качестве нанотехнологического инструмента // Сверхтв. материалы. – 2009. – № 6. – С. 40–46.
4. Иванов-Омский В. И., Лодыгин А. Б., Ястребов С. Г. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия аморфного углерода // Физика и техника полупроводников. – 2000. – **34**, № 12. – С. 1409–1416.
5. Arena C., Kleinsorge B., Robertson J. et al. Electronic properties of tetrahedral amorphous carbon investigated by scanning tunneling microscopy // J. Appl. Phys. – 1999. – **85**. – P. 1609–1613.
6. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Sugihara K. et al. Graphite Fibers and Filaments. – Berlin: Springer-Verlag, 1988. – Springer Series in Materials Science, V. 5. – 382 p.
7. Marchon B., Salmeron M., Siekhaus W. Observation of graphitic and amorphous structures on the surface of hard carbon films by scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. B. – 1989. – **39**. – P. 12907–12910.

8. *Gorbunov A. A., Pimenov S. M., Smolin A. A. et al.* STM investigations of diamond and DLC films // *Phys. Stat. Sol. A.* – 1994. – **145**, N 2. – P. 393–400.
9. *Калиниченко А. И., Перепелкин С. С., Стрельницкий В. Е.* Влияние температуры подложки на внутренние напряжения и структуру алмазоподобного покрытия при ионном осаждении // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2008. – № 1. – С. 147–151.
10. *Гончаров И. Ю., Колпаков А. Я., Камышанченко Н. В.* Динамика роста нановыступов на поверхности углеродного покрытия на начальной стадии конденсации // *Там же.* – 2005. – № 5. – С. 138–141.
11. *Robertson J., O' Reilly E. P.* Electronic and atomic structure of amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* – 1987. – **35**. – P. 2946–2957.
12. *Fyta M. G., Remediakis I. N., Kelires P. C., Papaconstantopoulos D. A.* Insights into the fracture mechanisms and strength of amorphous and nanocomposite carbon // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – **96**. – P. 185503.
13. *Цысарь М. А.* Компьютерное моделирование формирования трехмерного изображения поверхности пиролитического графита в методе сканирующей туннельной микроскопии с использованием алмазного острия, легированного бором // *Сверхтв. материалы.* – 2011. – № 3. – С. 55–64.
14. *Морозов А. Д.* Введение в теорию фракталов. – Москва-Ижевск: ИКИ, 2002. – 160 с.
15. *Федер Е.* Фракталы / Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 254 с.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 12.07.11