



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12219>

Формирование гладкого и микропористого подложечного материала на основе ZnO

А. М. Исмаилов^{1✉}, А. Э. Муслимов²

¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»,
ул. Гаджиева, 43 А, Махачкала 367000, Республика Дагестан, Российская Федерация

²ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва 123182, Российская Федерация

Аннотация

Исследовано влияние температуры осаждения на морфологию и структурно-фазовый состав подложечного материала на основе ZnO толщиной свыше 50 мкм при магнетронном распылении горячей керамической мишени.

Показано принципиальное влияние температуры осаждения на скорость роста, морфологию и структурные параметры монокристаллического осадка ZnO. Продемонстрированы сверхвысокие (до 1.5 мкм/мин) скорости осаждения ZnO в режиме распыления горячей керамической мишени. Предложена методика формирования как гладкого, так и микропористого подложечного материала на основе ZnO без использования шаблонных технологий.

Полученные в работе результаты могут найти широкое применение в оптоэлектронике и нитридных технологиях.

Ключевые слова: оксид цинка, горячая мишень, магнетронное распыление, микропористая структура, подложки, нитридные технологии

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-29-00696).

Для цитирования: Исмаилов А. М., Муслимов А. Э. Формирование гладкого и микропористого подложечного материала на основе ZnO. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 440–446. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12219>

For citation: Ismailov A. M., Muslimov A. E. Formation of smooth and microporous ZnO-based substrate material. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;25(3): 440–446. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12219>

✉ Исмаилов Абубакар Магомедович, e-mail: egdada@mail.ru

© Исмаилов А. М., Муслимов А. Э., 2024



1. Введение

Нитридные технологии являются основой современных оптоэлектронных устройств, в частности, таких как белые светодиоды. Основными компонентами белых светодиодов являются светодиоды, излучающие в синей области спектра [1, 2], и люминофоры, преобразующие кванты синего цвета в кванты с более низкой энергией [3, 4]. Типичным примером синего светодиода является многослойная гетероструктура InGaN/GaN с активной областью на основе множественных квантовых ям InGaN [5]. Существенными недостатками таких структур, снижающими эффективность световых выходов, являются фоновые примеси, высокая плотность дефектов решетки, механические напряжения, влияющие на параметры зонной структуры. Структурные дефекты и напряжения связаны с несоответствием кристаллографических параметров наращиваемых нитридных структур с сапфировыми подложками. Также к снижению эффективности светоизлучающих устройств приводят потери света из-за полного внутреннего отражения, приводящего к рассеянию фотонов. Если от фоновых примесей избавиться практически невозможно в силу специфики используемого метода газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений многослойных структур, то значительно уменьшить дефекты и напряжения возможно использованием «родных» подложек для нитридных соединений. Из-за высокой стоимости производства массовое использование «родных» подложек нитридов галлия на данном этапе недоступно. В этой связи весьма перспективным является применение изоструктурного с нитридом галлия подложечного материала на основе ZnO. Несмотря на минимальное несоответствие параметров ZnO и GaN (менее 2 % [6]) производство объемных монокристаллов ZnO также отличается дороговизной, однако пленочные технологии синтеза ZnO являются простыми и доступными. Для использования пленок ZnO в качестве подложечного материала необходима их достаточная толщина, не менее десятков микрометров. Традиционные тонкопленочные технологии газофазного, магнетронного осаждения, лазерной абляции и т. д. отличаются сравнительно малыми скоростями роста и не предназначены для получения объемного подложечного материала.

В данной работе для получения толстых слоев ZnO использовалась технология магнетронного распыления горячих керамических мишеней оксида цинка, т. е. распылению подвергалась

мишень ZnO, теплоизолированная от водоохлаждаемого основания магнетрона. Отметим, что технология горячего распыления, в основном, используется для распыления однокомпонентных металлических мишеней [7, 8]. Кроме того, известно [9], что формирование пленок оксидов или нитридов осуществляется распылением горячих металлических мишеней в соответствующей газовой среде. В этой связи весьма актуальны исследования процессов распыления многокомпонентных керамических мишеней при высокой мощности разряда. Основная проблема заключается в сложности построения модели распыления «горячей» керамической мишени. В отличие от распыления охлаждаемых мишеней к механизму каскадного распыления добавляются взаимосвязанные процессы радиационно-ускоренной диффузии атомов, приводящие к формированию на поверхности мишени наростов, эмиссии микрочастиц, характерные для ударно-испарительных процессов. Из-за неоднородности газовой фазы исследование процессов осаждения и их зависимость от технологических параметров (мощность разряда, давление рабочего газа, температура подложки) отличается новизной и фундаментальностью. Одновременный учет всех параметров является сложной задачей, поэтому на данном этапе мы ограничились изменением температуры подложки. Первые результаты по распылению горячей керамической мишени ZnO нами были опубликованы ранее [10]. Исследования показали, что при достаточно высокой температуре подложки 900 °C формируются эпитаксиальные пленки с нетипичной для тонкопленочных технологий сверхвысокой скоростью порядка 0.9 мкм/мин. При этом пленки обладали развитой микроморфологией, на поверхности выделялись характерные гексагональные микрокристаллы размерами до нескольких микрометров. Следует заметить, снижение температуры осаждения является приоритетной задачей, отвечающей требованиям энергоэффективности. Снижение температуры осаждения в условиях большой мощности разряда и, как следствие, высокой неоднородности ионизированной газовой фазы, может приводит к радикальным изменениям самих процессов роста. В представленной работе исследовано влияние температуры осаждения на морфологию и структурно-фазовый состав подложечного материала на основе ZnO толщиной свыше 50 мкм при магнетронном распылении горячей керамической мишени.

2. Методика эксперимента

В качестве подложек в работе использовалась полированная химико-механическим способом *R*-плоскость сапфира. Пленки ZnO осаждали методом магнетронного распыления с отсечением режима охлаждения по методике, описанной в [10], при следующих условиях: тип I – температура 750 °С, атмосфера кислорода, давление 1 Па, сила разрядного тока 500 мА, время осаждения – 35 мин; тип II – температура 830 °С, атмосфера кислорода, давление 1 Па, сила разрядного тока 500 мА, время осаждения – 2 ч. Для сравнения использовались образцы, полученные при температуре 900 °С (тип III) [10].

Для структурных исследований пленок использовали метод рентгеновской дифракции (РД). Рентгенограммы снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга-Брентано. Использовалось излучение от медного анода ($\text{CuK}\alpha_2 = 1.54 \text{ \AA}$). Электронно-микроскопические исследования поперечного скола образца проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol Neoscope 2 (JCM-6000).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

При использовании режима распыления горячей керамической мишени происходит ее нагрев, приводящий к формированию на поверхности мишени наростов различной морфологии. Эти образования в дальнейшем разрушаются путем появления самостоятельных микродуг, в результате чего в газовую фазу попадают как ионизированные компоненты, так и их микрочастицы. Большая масса микрочастиц накладывает ограничения на их диффузионную активность на растущей поверхности. Кроме того, следует учитывать возможность оплавления адсорбированных микрочастиц. Температура плавления в тонких слоях понижена, и для грубой оценки можно использовать температуру Таммана (T_t) [11]: $T_t \approx (0.3-0.5) T_0$, где $T_0 = 1975 \text{ °C}$ – температура плавления объемного ZnO. Колебательный спектр атомов на поверхности кристалла отличается от объемного. Амплитуда колебаний атомов, расположенных на поверхности, всегда много больше, чем в объеме. Установлено, для широкого класса монокристаллов металлов и полупроводников температура Дебая T_d , при которой возбуждаются все колебательные моды в твердом теле для поверхностной фазы снижается до значений порядка $0.5 T_d$ [12]. Для

ZnO величина T_d составляет порядка 100 °С [13], и уже при низких температурах можно ожидать существенного ослабления упругих гармонических сил в приповерхностных слоях ZnO. Таким образом, при исследуемых в работе температурах осаждения 700–900 °С процессы зародышеобразования и разрастания осадка радикально зависят от температуры подложки.

Толщина пленки ZnO на *R*-плоскости сапфира, измеренная на РЭМ, составляет 53.6 мкм. Средняя скорость роста пленок ZnO порядка 1.50 мкм/мин, что является высокой скоростью, сравнимой со скоростью роста одноосных микрокристаллов (нитевидных кристаллов) ZnO. Высокая скорость достигается за счет эмиссии микрочастиц с поверхности горячей мишени и их встраивания в растущую пленку по механизму «жидкость-кристалл» [10]. Поверхность пленки ZnO является шероховатой и морфологически неоднородной (рис. 1а), с отдельными микрокристаллитами различной формы.

На следующем этапе пленка ZnO легко отделялась от сапфировой подложки. Этому способствуют значительное (более 10 раз) различие коэффициентов термического расширения ZnO и сапфира и достаточно большая толщина пленки ZnO. По данным РЭМ нижняя (обратная) поверхность пленки (рис. 1б), прилегающая к поверхности подложки во время роста, радикально отличалась от верхней свободной поверхности. Нижняя поверхность представляла собой сотоподобную структуру с линейными размерами пор 3–10 мкм и глубиной до 5 мкм. Толщина стенок пор составляла несколько микрометров (1–2 мкм), что позволяет характеризовать их как микростенки. Форма пор была преимущественно тригональной. Поры гексагональной формы были представлены в меньшем количестве, при этом они часто были сжаты вдоль одного из диаметров гексагона. Кроме того, наблюдается многослойная структура микростенок.

Дифракционные отражения на картине РД (рис. 2а) соответствовали гексагональной (вюрцитной) фазе ZnO (JCPDS card. No 36-1451). Пленка ZnO как с лицевой, так и с обратной стороны была текстурирована вдоль направления [0001]. На кривой РД, зарегистрированной с обратной стороны пленки, дополнительно наблюдались отражения, связанные с паразитными [103] – кристаллитами. Параметры решетки ZnO, рассчитанные по данным РД, отличались значительно для двух сторон пленки. Параметры $d_{001} = 2.61 \text{ \AA}$ и $d_{103} = 1.48 \text{ \AA}$ для пористой ча-

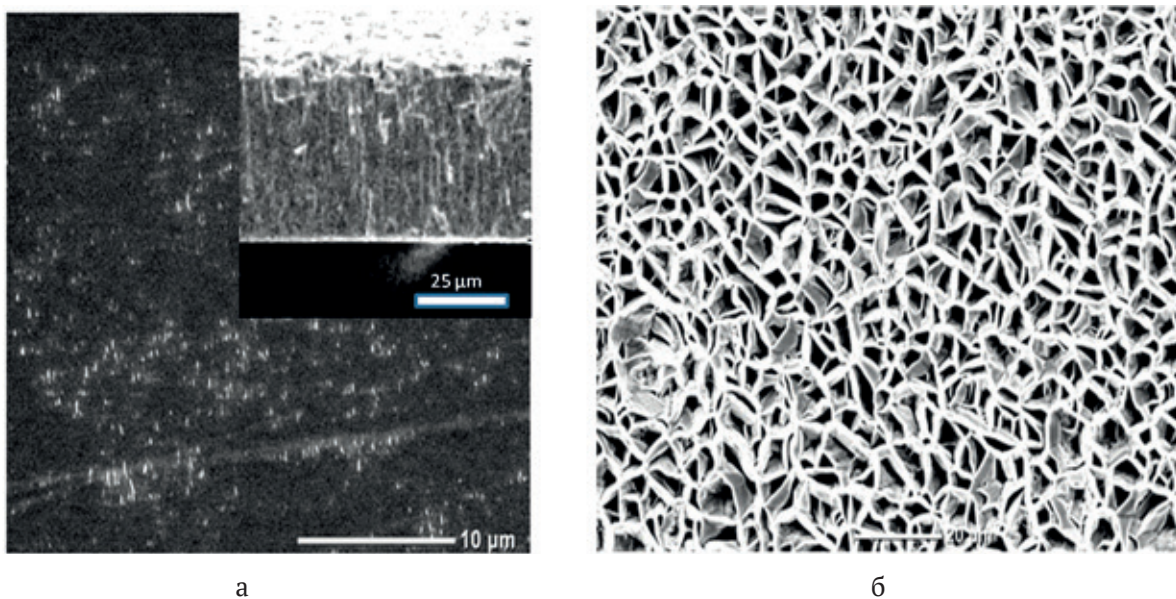


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения пленки ZnO типа I: верхняя (а) и нижние (б) поверхности

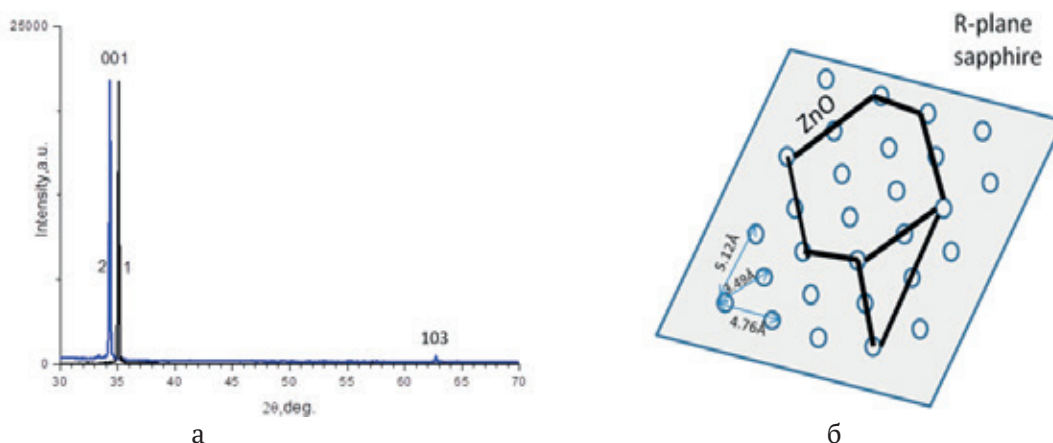


Рис. 2. а – рентгенограммы, зарегистрированные с верхней (кривая 1) и нижней (кривая 2) сторон пленки ZnO типа I. б – схема разрастания первоначальных слоев ZnO на R-плоскости сапфира

сти пленки были близки стандарту ($d_{001} = 2.60 \text{ \AA}$ и $d_{103} = 1.477 \text{ \AA}$). С учетом низкоинтенсивных асимметричных рефлексов на дифрактограмме с лицевой гладкой стороны пленки были рассчитаны параметры $d_{001} = 2.56 \text{ \AA}$ и $d_{110} = 1.610 \text{ \AA}$, которые оказались меньше стандарта ($d_{001} = 2.60 \text{ \AA}$ и $d_{110} = 1.6245 \text{ \AA}$). Объем элементарной ячейки $V = 45.97 \text{ \AA}^3$ также меньше объема элементарной ячейки стандарта $V = 47.58 \text{ \AA}^3$, но уменьшение, в основном, связано с сжатием вдоль оси $\langle 0001 \rangle$.

При эпитаксиальном осаждении ZnO на R-плоскости сапфира в силу структурно-геометрического подобия решеток обычно реализуется следующее эпитаксиальное соотношение: $A(110)ZnO \parallel R\text{-сапфир}$, с осью $[001]$ ZnO, лежащей в плоскости поверхности сапфира [14]. В нашем

случае $[110]$ -ориентированные кристаллиты ZnO отсутствуют, в силу специфики распыления горячей мишени (эмиссия микрочастиц) и особенностей зародышеобразования при низкой диффузионной подвижности кластеров. Рост пленки ZnO осуществляется вдоль энергетически выгодного направления $[001]$. Известно [15], что $[001]$ -тектурированные пленки ZnO довольно легко растут даже на неориентирующих подложках. Паразитные $[103]$ -кристаллиты ZnO обычно наблюдаются в пленках, растущих с большой скоростью [16]. Гексагональная структура ZnO типа вюртцит обладает осью симметрии 6-го порядка. С этим связано формирование гексагональных и тригональных пор. Кластеры ZnO, осаждаясь на R-плоскости сапфира, самоорганизуются вдоль направлений с

наибольшей линейной плотностью атомов и в соответствии с симметрией вюртцитной структуры (рис. 2б). При этом узлы решетки образуют прямоугольник (почти квадрат) со сторонами 4.76 и 5.12 Å, с чем и связаны искажения формы нарастающих гексагональных и тригональных структур ZnO. Таким образом, формируется первый слой, а последующие осаждаются на предыдущий, образуя многослойную структуру стенок пор. Следует отметить, что параметры решетки при этом соответствуют стандарту. Полученная сотоподобная микроструктура пленки подтверждает преимущественную эмиссию кластеров с поверхности перегретой мишени ZnO. Адсорбированные атомы и кластеры вследствие своей диффузионной активности образуют сплошной осадок. Вероятно, доминирующей ролью в самоорганизации микрочастиц ZnO на поверхности сапфира играет их кулоновское взаимодействие, однако это требует более детального исследования.

Иначе обстоит дело с лицевой стороной пленки. Значительное сжатие решетки Zn и большие напряжения в совокупности с визуальным оранжево-коричневым оттенком пленки свидетельствуют о большой концентрации структурных дефектов, в частности, вакансий кислорода. С высокой вероятностью в эмиттируемых мишенью кластерах может наблюдаться дефицит кислорода. Поскольку значительное сжатие решетки наблюдается вдоль оси $\langle 0001 \rangle$, можно предположить, что сверхвысокая скорость роста пленок ZnO обусловлена наслоением кислород-дефицитных кластеров и отставанием процесса упорядочения. В то же время малое отклонение азимутального параметра α связано с высокой латеральной активностью адатомов и

кластеров, поддерживаемой высокой температурой подложки, способствующей частичному заполнению кислородных вакансий, межатомному взаимодействию и упорядочению.

При повышении температуры осаждения до 830 °C скорость роста уменьшается до 0.85 мкм/мин. Толщина образца по данным РЭМ составляла 102 мкм. Пленка отличалась хорошей адгезией к подложке и не отслаивалась. Исследование морфологии среза пленки подтверждает столбчатую микроструктуру, характерную для ZnO, синтезируемого с высокой скоростью. Ось столбчатой микроструктуры отклонена от нормали к плоскости подложки, что очевидно связано с направлением кратчайшего расстояния до источника (мишени). На поверхности (рис. 3) и в толще пленки наблюдались пронизывающие микропоры диаметром до 10 мкм. Элементы столбчатой структуры образованы наслоенными друг на друга плоскими *c*-кристаллитами ZnO. Высокая интенсивность налетающего потока кластеров приводит к условиям, когда превалирует нормальный [17] рост осадка ZnO в целом. При этом формирование ограниченных плоских микрокристаллов свидетельствует о достаточной для эпитаксиального осаждения температуре. При этом нет прямых признаков оплавления кластеров на этапе адсорбции.

По данным рентгеновской дифракции в процессе осаждения формируется сильно текстурированная *c*-ориентированная пленка ZnO. Параметры $d_{001} = 2.61 \text{ \AA}$ пленки ZnO типа II были близки стандарту ($d_{001} = 2.60 \text{ \AA}$). Поверхность пленки ZnO сглаживалась до значений шероховатости менее 5 нм после этапа химико-механической полировки (рис. 4). В процессе обработки страв-

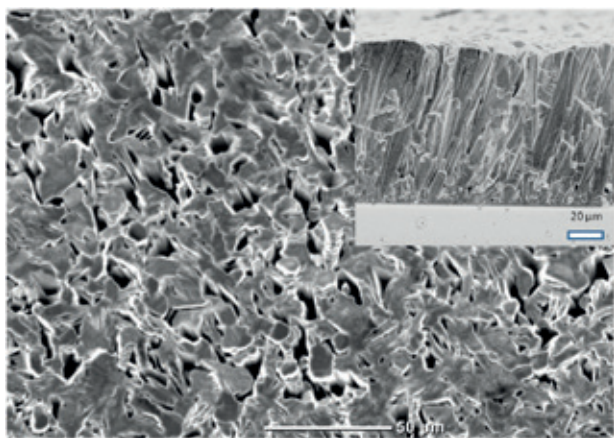


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения пленки ZnO типа II

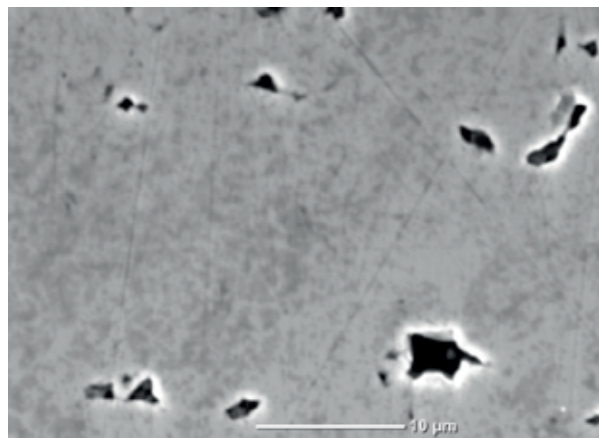


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности пленки ZnO типа II после химико-механической полировки

ливалось порядка 20 мкм. При этом пористость сохранялась на уровне 10^6 см^{-1} , что подтверждает проникновение пор в толщу пленки.

Для сравнения, средняя скорость роста пленки типа III [10] была порядка 0.9 мкм/мин. Можно сделать вывод, что после повышения температуры осаждения свыше 800 °С скорость роста практически не изменяется. При этих температурах значительно улучшается качество пленки ZnO, включаются механизмы эпитаксиального осаждения, азимутального ориентирования кластеров. При более высокой температуре уже наблюдаются признаки оплавления кластеров. По всей видимости, осаждаемые кластеры приходят в тепловое равновесие с подложкой. Образование гексагональных микрочастиц свидетельствует о том, что механизм кристаллизации протекает в равновесных условиях через жидкую фазу плавления исходных микрочастиц. С процессами оплавления может быть связано и снижение пористости пленок при высоких температурах осаждения.

4. Заключение

Исследовано влияние температуры осаждения при магнетронном распылении горячей мишени ZnO на морфологию и структурно-фазовый состав подложечного материала ZnO. Скорость роста монокристаллического осадка ZnO при температуре осаждения 830 °С составляла 0.85 мкм/мин. Осадок ZnO отличался столбчатой микроструктурой и развитой поверхностью с изолированными порами плотностью менее 10^6 см^{-1} с линейными размерами до 10 мкм. После химико-механической полировки поверхность осадка ZnO сглаживалась до значений шероховатости менее 5 нм, при этом пористость сохранялась. При уменьшении температуры осаждения до 750 °С скорость роста возрастала до 1.5 мкм/мин, и пленка легко отслаивалась от подложки сапфира. Верхняя поверхность пленки была неоднородной: на фоне гладкой поверхности выделялись микрокристаллы различной формы. Нижняя поверхность пленки имела микропористую структуру со следующими параметрами: поры размерами до 10 мкм, многослойные стенки пор толщиной 1–2 мкм. Все пленки ZnO были текстурированы вдоль [001]. С повышением температуры осаждения повышалось эпитаксиальное качество пленок.

В работе продемонстрированы сверхвысокие (до 1.5 мкм/мин) скорости осаждения ZnO в режиме распыления горячей мишени. Полученные

образцы пленок ZnO толщиной свыше 50 мкм могут быть использованы в качестве подложечного материала в технологии изготовления светоизлучающих устройств в микроэлектронике. Микропористые пленки без специальной предварительной обработки поверхности и шаблонных технологий получены впервые. Микропористые структуры могут быть интересны для фотонных приложений: поры могут быть заполнены различными флюоресцирующими наполнителями. Кроме того, в спектре люминесценции ZnO содержатся две основные полосы: узкая полоса краевой люминесценции в области 380–390 нм и относительно широкая полоса видимой люминесценции, часто характеризующейся максимумом в зеленом диапазоне 490–530 нм. При условии заполнения пор материалом с люминесценцией в синей области микропористый ZnO может являться весьма перспективным источником белого света.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

1. Nakamura S., Senoh M., Mukai T. P-GaN/N-InGaN/N-GaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1993;32(2,1A/B): 8–11. <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.L8>
2. Nakamura S., Mukai T., Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*. 1994;64(13): 1687–1689. <https://doi.org/10.1063/1.111832>
3. Kong X., Qiu Z., Wu L., Lei Y., Chi L. Luminescence properties of green phosphor $\text{Ca}_2\text{Ga}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_7:y\% \text{Eu}^{2+}$ and application. *Materials*. 2023;16(10): 3671. <https://doi.org/10.3390/ma16103671>
4. Wang Q., Xie M., Fang M., ... Min X. Synthesis and luminescence properties of a novel green-yellow-emitting phosphor $\text{BiOCl}:\text{Pr}^{3+}$ for blue-light-based w-LEDs. *Molecules*. 2019;24(7): 1296. <https://doi.org/10.3390/molecules24071296>
5. Xu H., Hou X., Chen L., Mei Y., Zhang B. Optical properties of InGaN/GaN QW with the same well-plus-barrier thickness. *Crystals*. 2022;12(1): 114. <https://doi.org/10.3390/cryst12010114>
6. Gu X., Reshchikov M. A., Teke A., ... Nause J. GaN epitaxy on thermally treated c-plane bulk ZnO sub-

- strates with O and Zn faces. *Applied Physics Letters*. 2004;84(13): 2268–2270. <https://doi.org/10.1063/1.1690469>
7. Sidelev D. V., Bleykher G. A., Krivobokov V. P., Koishybayeva Z. High-rate magnetron sputtering with hot target. *Surface and Coatings Technology*. 2016;308: 168–173. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.096>
8. Komlev A. A., Minzhulina E. A., Smirnov V. V., Shapovalov V. I. Influence of argon pressure and current density on substrate temperature during magnetron sputtering of hot titanium target. *Applied Physics A*. 2017;124(1): 48. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1458-4>
9. Graillot-Vuilecot R., Anne-Lise T., Lecas T., Cachoncinlle C., Millon E., Caillard A. Hot target magnetron sputtering process: effect of infrared radiation on the deposition of titanium and titanium oxide thin films. *Vacuum*. 2020;181: 109734. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109734>
10. Ismailov A. M., Nikitenko V. A., Rabadanov M. R., Emiraslanova L. L., Aliev I. S., Rabadanov M. K. Sputtering of a hot ceramic target: experiments with ZnO. *Vacuum*. 2019;168: 108854. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.108854>
11. Tammann G. Die temperatur des beginnsinnerer diffusion in kristallen. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 1926;157(1): 321–325. <https://doi.org/10.1002/zaac.19261570123>
12. Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Зотеев А. В. *Основы физики поверхности твердого тела*. М.: МГУ, 1999. 294 с.
13. Abrahams S. C., Bernstein J. L. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1969;25(7): 1233–1236. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003876>
14. Peng C.-Y., Tian J.-S., Wang W.-L., Ho Y.-T., Chang L. Morphology evolution of a-plane ZnO films on r-plane sapphire with growth by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*. 2013;265: 553. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.044>
15. Yang W., Wang F., Guan Z., ... Fu Y. Comparative study of ZnO thin films grown on quartz glass and sapphire (001) substrates by means of magnetron sputtering and high-temperature annealing. *Applied Sciences*. 2019;9: 4509. <https://doi.org/10.3390/app9214509>
16. Taabouche A., Bouabellou A., Kermiche F., ... Amara S. *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2013;3: 209. <https://doi.org/10.4236/ampc.2013.34031>
17. Kozhevnikov I. V., Buzmakov A. V., Siewert F., ... Sinn H. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2016;23(1): 78–90. <https://doi.org/10.1107/s160057751502202x>

Информация об авторах:

Муслимов Арсен Эмирбегович, д. ф.-м. н., в. н. с., ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0524-7606>
amuslimov@mail.ru

Исмаилов Абубакар Магомедович, к. ф.-м. н., доцент кафедры физической электроники, Дагестанский государственный университет (Махачкала, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6834-0560>
egdada@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2023; одобрена после рецензирования 02.02.2024; принята к публикации 15.02.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.