

PACS numbers: 68.35.B-, 68.35.Dv, 68.55.-a, 68.60.Dv, 81.05.Je, 81.16.-c, 81.40.Ef

Кінетика диспергування при відпалі у вакуумі паладійових і платинових наноплівочок, нанесених на оксидні матеріали

Ю. В. Найдіч, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Б. Д. Костюк, С. І. Мартинюк

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

Досліджено кінетику диспергування паладійових і платинових наноплівочок у 100 нм завтовшки, нанесених на оксидні підложжя (кварцове скло, лейкосапфір, кераміка на основі ZrO_2) та відпалених у вакуумі за температур 1000–1600°C впродовж різного часу витримки при кожній температурі. Побудовано кінетичні криві процесу диспергування цих плівок та висловлено рекомендації щодо їх практичного застосування.

Исследована кинетика диспергирования палладиевых и платиновых наноплёнок толщиной 100 нм, нанесённых на оксидные подложки (кварцевое стекло, лейкосапфир, керамика на основе ZrO_2) и отожжённых в вакууме при температурах 1000–1600°C в течение различного времени выдержки при каждой температуре. Построены кинетические кривые процесса диспергирования этих плёнок и приведены рекомендации относительно их практического применения.

The dispersion kinetics of palladium and platinum nanofilms of 100 nm thickness deposited onto oxide substrate (quartz glass, leucosapphire, ZrO_2 -based ceramics) and annealed in a vacuum at 1000–1600°C for different exposure times at each temperature is investigated. Kinetic curves of dispersion process in these films are plotted and recommendations for practical application of them are also given.

Ключові слова: платина, паладій, наноплівка, диспергування, кінетика.

(Отримано 28 травня 2015 р.)

1. ВСТУП

Поглиблене вивчення фізичних властивостей тонких металевих

плівок стимульоване широким практичним застосуванням металевих конденсатів у багатьох галузях техніки. Зокрема, при з'єднанні таких неметалевих матеріалів як оксидна та неоксидна кераміка, монокристали, матеріали на основі вуглецю тощо, паянням чи зварюванням тиском часто використовують металеві покриття різних товщин, яких нанесено на ці матеріали [1–5]. Металізація поверхонь таких матеріалів забезпечує достатнє змочування їх розтопленими металами, що визначає саму технологічну можливість формування паяного з'єднання, а також обумовлює міцність та інші властивості з'єднань.

Найчастіше для паяння неметалевих матеріалів використовують такі адгезійноактивні матеріали як титан, ніобій та гафній [2–14]. Платинові та паладійові покриття на неметалах також широко застосовуються в техніці [15–20]. Ці метали цікаві тим, що з'єднання, одержані з їхнім використанням, можуть працювати в окиснювальному середовищі при високих температурах.

Оскільки при паянні або зварюванні тиском металізовані неметалеві деталі мають бути нагрітими до досить високих температур (1300–1600°C), вивчення процесів диспергування, які відбуваються при відпалі в цих металевих наноплівках завтовшки 100 нм, становить не тільки пізнавальний інтерес, але й практичне значення для розроблення технологічних режимів з'єднання неметалевих матеріалів.

Товщину металевих покриттів 100 нм нами було вибрано з огляду на те, що, як показали наші попередні дослідження, добре змочування металевими припійними розтопами забезпечують плівки завтовшки 40–60 нм. Використання більш товстих шарів плівок призводить до труднощів: слабка початкова адгезія нанесеної плівки до основи при невисоких температурах, зазвичай, не вище $\approx 100^\circ\text{C}$ (при цьому діють лише слабкі фізичні сили типу Ван-дер-Вальсової взаємодії), а також напруження в міжфазній зоні плівка–основа (кристалізаційного та іншого характеру) призводять до самовільного відшарування плівки від підкладки внаслідок, зокрема, різниці коефіцієнтів термічного розширення матеріалу плівок та основи.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки підкладок були виготовлені з кварцового скла, лейкосапфіру та кераміки на основі ZrO_2 і являли собою невеликі тонкі пластинки розмірами $4 \times 3 \times 1$ мм³. Одна з плоских поверхонь кожного зразка добре відполірована до шерсткості $R_z = 0,03\text{--}0,05$ мкм. Після полірування всі зразки були ретельно знежирені та відпалені у вакуумі за температури 1100°C впродовж однієї години.

На відпалені поверхні зразків наносили електронно-променевим розпорошенням плівки паладію та платини завтовшки 100 нм

впродовж 10 хв. Зразки в ході нанесення плівок нагрівались не більш як на 100°C , а товщину покриття вимірювали спеціальним кварцовим резонатором, який знаходився у вакуумній камері електронно-променевої установки ЭЛУ-2 поруч зі зразками. Якість нанесених плівок контролювали за допомогою металографічного мікроскопа ХJL-17. Зразки з нанесеними на них паладійовими та платиновими плівками відпалювали у вакуумній камері впродовж різних проміжків часу (від 2 до 20 хв.) та при різних температурах (від 1000 до 1600°C) у вакуумі, не гіршому, аніж $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

Відпалені зразки досліджували за допомогою сканівних електронних мікроскопів JSM-6700 F, ZEISS EVO SO XVP та атомно-силового мікроскопа NanoScope IIIa, одержуючи при цьому мікрофотографії. З використанням цих мікрофотографій визначено площі острівців металу на поверхні неметалевих зразків планіметричним методом, тобто визначенням маси вирізаних елементів металізованих поверхонь зразків зважуванням [21]. Одержані експериментальні дані представлено у вигляді графіків, які демонструють залежність площ поверхонь зразків, вкритих платиновими та паладійовими наноплівками від параметрів відпалу (температура, час).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вихідні плівки обох металів на всіх трьох оксидах були суцільними, без будь-яких суттєвих дефектів, і на мікрофотографіях, одержаних з використанням електронних сканівних мікроскопів видно лише темне поле однорідного темно-сірого кольору. Внаслідок відпалу плівок спостерігалися відмінності в поведінці плівок, нанесених на сапфір та діоксид-цирконійову кераміку. Плівки як паладію, так і платини на кварцовому склі почали розпадатися вже внаслідок відпалу при 1000°C , і після п'ятихвилинної витримки плівки обох металів практично повністю розпадались на доволі великі тверді «краплі», які вкривають лише близько 40% поверхні кварцової підкладки, при чому вже помітна певна взаємодія, зокрема, паладію з кварцовим склом (рис. 1, 2). Слово краплі написано в лапках тому, що при такій температурі (1000°C), яка є набагато нижчою за температуру топлення обох металів, і досить значній товщині вихідних плівок (100 нм) неможливе утворення рідких крапель. Збільшення температури відпалу до 1100°C практично не змінює як характер розпаду плівок, так і частину площі кварцової підкладки, вкритої металом (рис. 2–4).

На фотографії паладійової плівки, відпаленої при 1100°C протягом 10 хв., зробленій за допомогою атомно-силового мікроскопа (рис. 3, а), наочно видно великі «краплі» паладію, висота яких сягає 700 нм (рис. 3, б, в). «Краплі» розташовані на значній віддалі одна від одної та вкривають близько 25% площі підкладки.

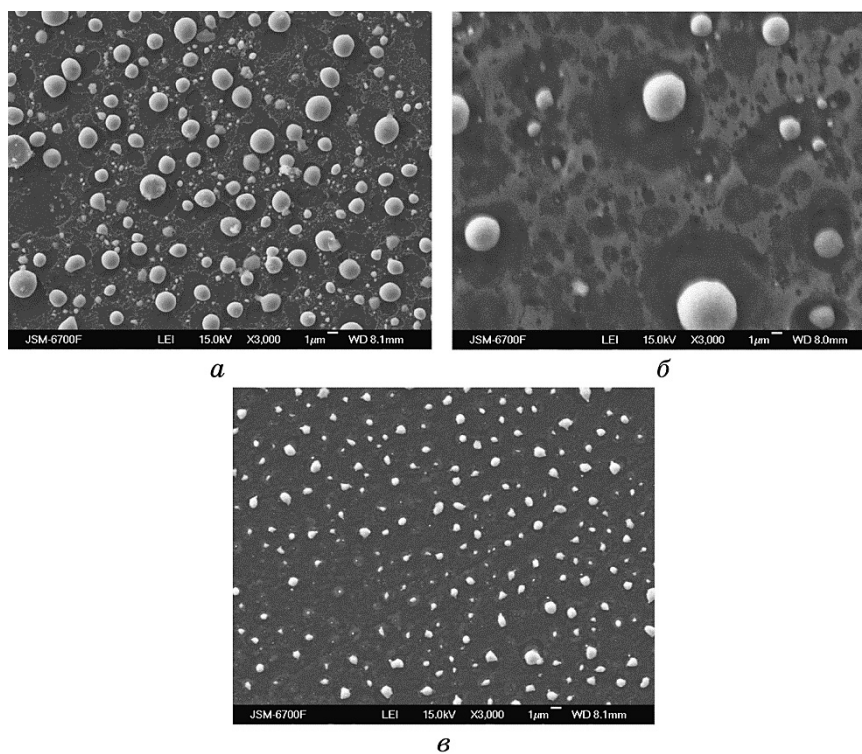


Рис. 1. Плівки паладію завтовшки 100 нм на кварцовому склі (*a*, *б*) та лейкосапфірі (*в*), відпалені у вакуумі за різних температур впродовж різного часу, $\times 3000$: *a* — 1000°C , 5 хв.; *б* — 1200°C , 20 хв.; *в* — 1400°C , 2 хв.

Fig. 1. Palladium films of 100 nm thickness on quartz glass (*a*, *b*) and on leucosapphire (*c*) annealed in a vacuum at different temperatures during different times, $\times 3000$: *a*— 1000°C , 5 min; *b*— 1200°C , 20 min; *c*— 1400°C , 2 min.

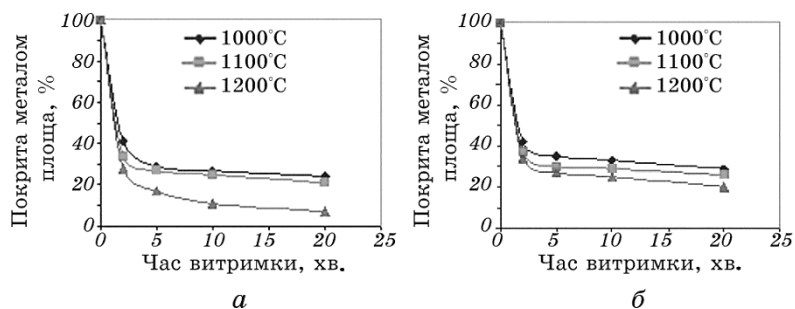


Рис. 2. Залежність площі кварцового скла, вкритого металевою плівкою, від часу відпалу за різних температур: *a* — паладій, *б* — платина.

Fig. 2. The dependence of quartz glass area covered by metal film on annealing time at various temperatures: *a*—palladium, *b*—platinum.

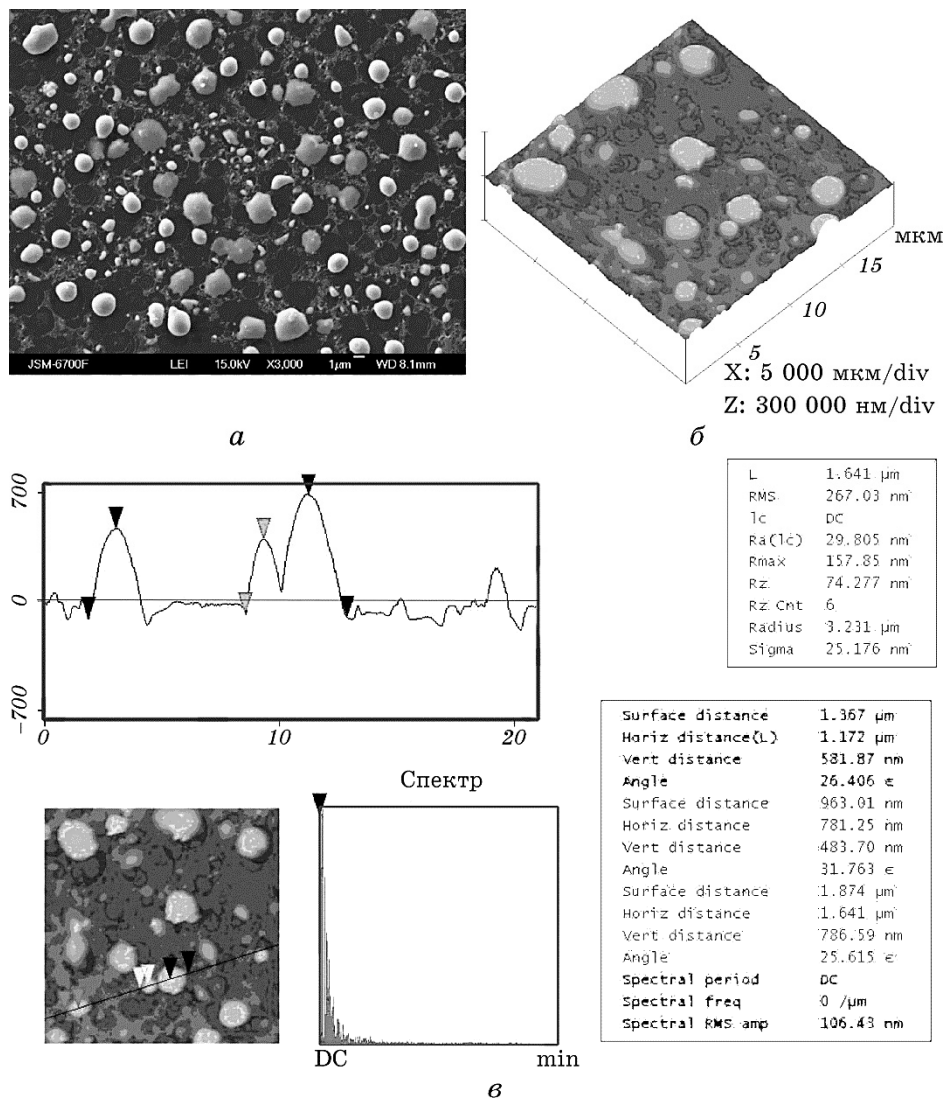


Рис. 3. Плівка паладію завтовшки 100 нм на кварцовому склі, відпалена у вакуумі при 1100°C впродовж 10 хв.: *a* — вигляд плівки під сканівним мікроскопом, $\times 3000$; *b* — вигляд плівки під атомно-силовою мікроскопом; *c* — профілограма плівки.

Fig. 3. Palladium film of 100 nm thickness on quartz glass annealed in a vacuum at 1100°C during 10 min: *a*—film under scanning microscope, $\times 3000$; *b*—film under atomic force microscope; *c*—profilogram of film.

Внаслідок відпалу плівок при 1200°C вони розпадаються ще інтенсивніше (рис. 1, *b*), взаємодія металів з кварцовим склом значно збі-

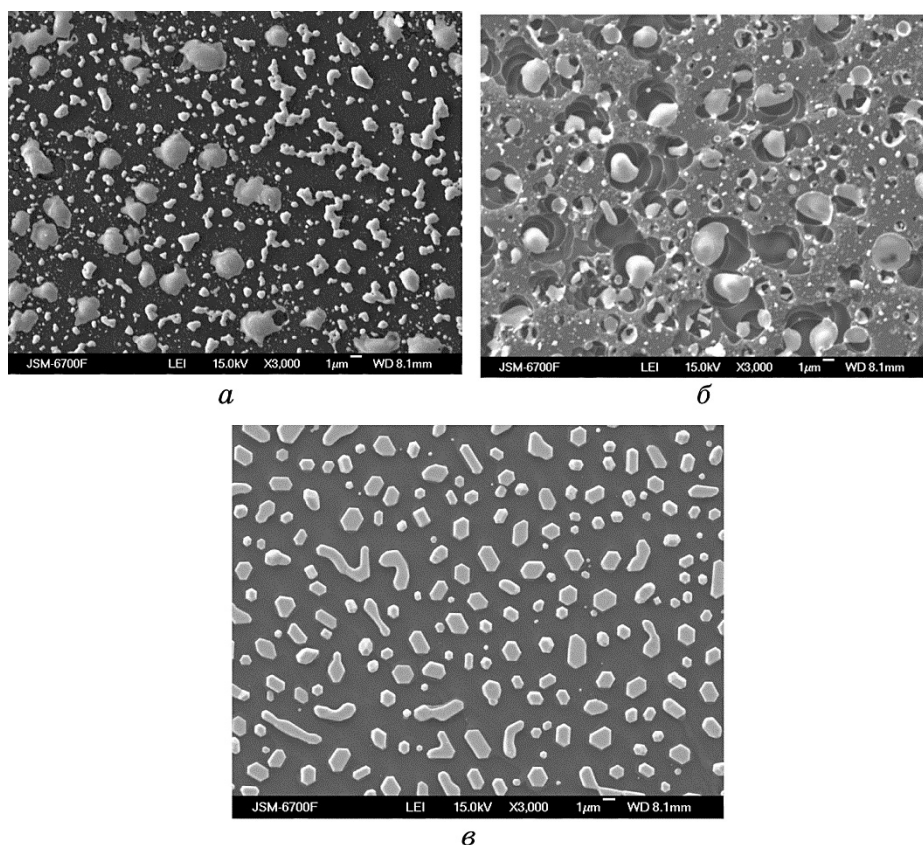


Рис. 4. Плівки платини завтовшки 100 нм на кварцовому склі (*a*, *б*) та лейкосапфірі (*в*), відпалені у вакуумі за різних температур впродовж різних часів, $\times 3000$: *a* — 1100°C , 5 хв.; *б* — 1200°C , 5 хв.; *в* — 1500°C , 10 хв.

Fig. 4. Platinum films of 100 nm thickness on quartz glass (*a*, *b*) and on leucosapphire (*c*) annealed in a vacuum at different temperatures during different times, $\times 3000$: *a*— 1100°C , 5 min; *b*— 1200°C , 5 min; *c*— 1500°C , 10 min.

льшилась, процес розпаду плівок завершився вже після десятихвилинного відпалу, і подальша витримка до 20 хв. при цій температурі майже не змінює площ підкладок, вкритих металами (рис. 2), при чому «краплі» більш легкопального паладію вкривають лише близько 7% поверхні кварцової підкладки, в той час як «краплі» більш тяжкотопкої платини вкривають 20% поверхні підкладки.

Відпал паладійової плівки на лейкосапфірі виявив стрімкий розпад плівки протягом перших двох хвилин в інтервалі температур $1100\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ (рис. 5, *a*). Подальша витримка при кожній температурі призводить лише до перегрупування «крапель» за розмірами та чисельністю і незначного зменшення площі лейкосапфіру, вкри-

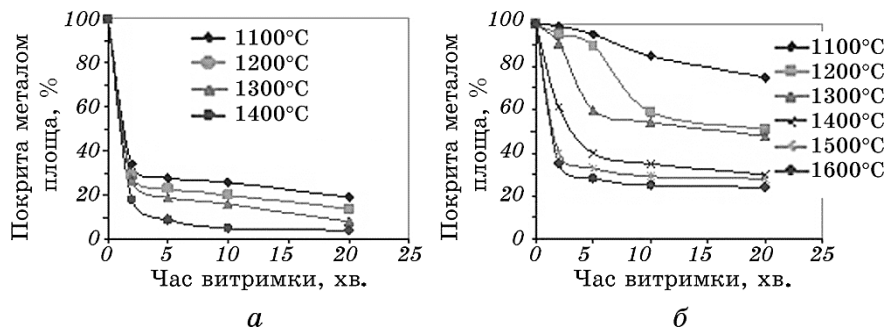


Рис. 5. Залежність площі лейкосапфіру, вкритої металевою плівкою, від часу відпалу за різних температур: *a* — паладій, *б* — платина.

Fig. 5. Dependence of leucosapphire area covered by metal film on annealing time at various temperatures: *a*—palladium; *b*—platinum.

того ними (рис. 1, *в*). Внаслідок відпалу за температур 1300–1400°C відбувається часткове випаровування паладію та певна взаємодія його з лейкосапфіром (рис. 6). На мікрофотографії паладійової плівки на лейкосапфірі, відпаленій у вакуумі при 1400°C впродовж 10 хв., зробленій за допомогою атомно-силового мікроскопа, видно, що плівка перетворилася на окремі поодинокі «краплі» значної вишини (від 300 до 1000 нм) (рис. 6, *б*, *в*), які вкривають лише близько 5% поверхні лейкосапфірової підкладки.

Поведінка при відпалі більш жароміцної платинової наноплівки, нанесеної на лейкосапфір, дещо відрізняється від поведінки паладійової плівки. Платинова плівка розпадається значно повільніше за паладійову і вкриває значно більшу площу підкладки навіть за досить високих температур відпалу (1500–1600°C) (рис. 5, *б*). Інтенсивний розпад більш тяжкотопкої платинової плівки на лейкосапфірі впродовж перших двох хвилин витримки відбувається за дещо вищої температури (1400–1600°C) в порівнянні з паладійовою плівкою. За температури 1400°C після десятихвилинного відпалу платинова плівка вже повністю розпалася на окремі фрагменти різної форми, висота деяких з них сягає 400 нм (рис. 7), а після десятихвилинного відпалу при 1500°C фрагменти плівки починають кристалізуватися (рис. 4, *в*), і з подальшим збільшенням температури та часу відпалу ця кристалізація стає ще більш виразною.

Характер розпаду при відпалі паладійової та платинової наноплівки, нанесених на діоксид-цирконійову підкладку, подібний до її розпаду на кварцовому склі (рис. 8), але відбувається трохи повільніше. Як впливає з наведених графіків, характер розпаду при відпалі наноплівки паладію та платини на кварцовому склі (рис. 2) має однаковий характер, тобто, починаючи вже з температури відпалу 1000°C, відбувається протягом 3–5 хв. інтенсивний розпад плівок

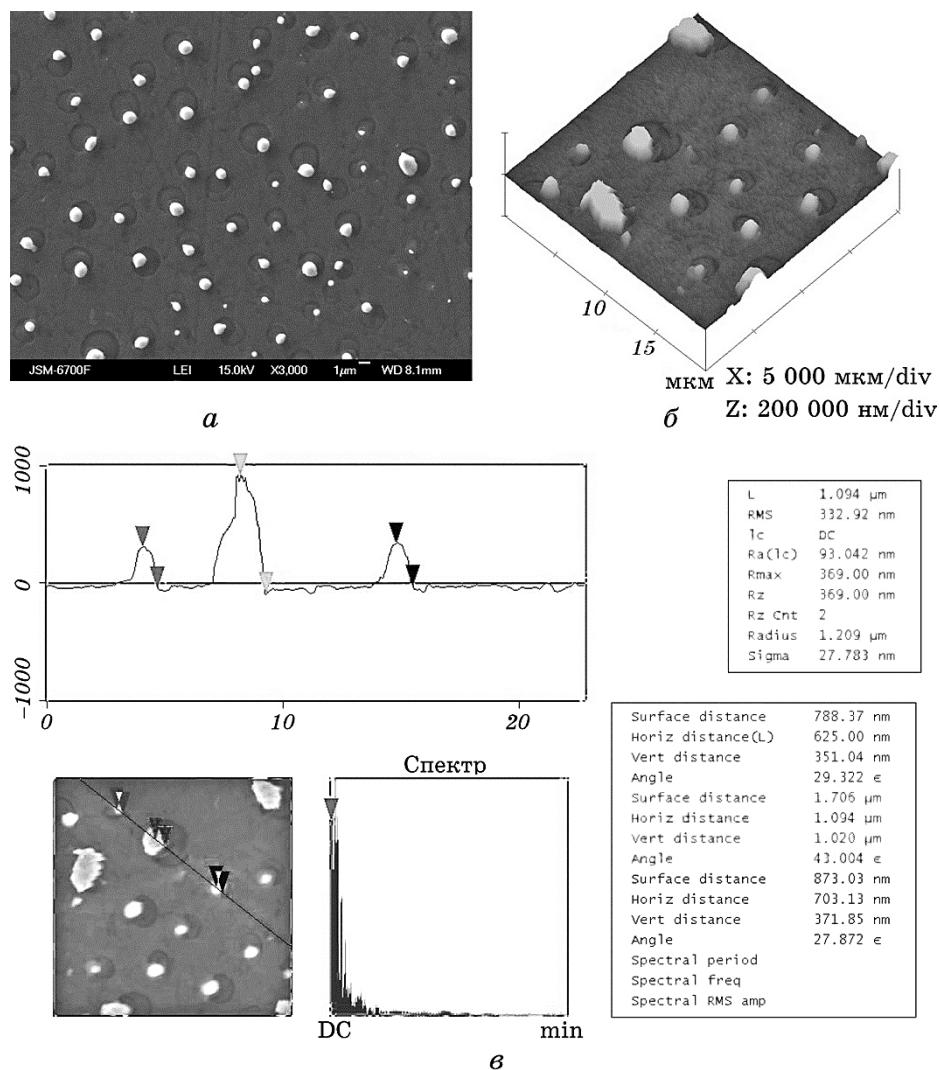


Рис. 6. Плівка паладію завтовшки 100 нм на лейкосапфірі, відпалена у вакуумі при 1400°C впродовж 2 хв.: *а* — вигляд плівки під сканівним мікроскопом, $\times 3000$; *б* — вигляд плівки під атомно-силовим мікроскопом; *в* — профілограма плівки.

Fig. 6. Palladium film of 100 nm thickness on leucosapphire annealed in a vacuum at 1400°C during 2 min: *a*—film under scanning microscope, $\times 3000$; *b*—film under atomic force microscope; *c*—profilogram of film.

на окремі фрагменти та «краплі», які вкривають 30–40% площі підкладки.

Подальше збільшення часу відпалу призводить до перерозподілу

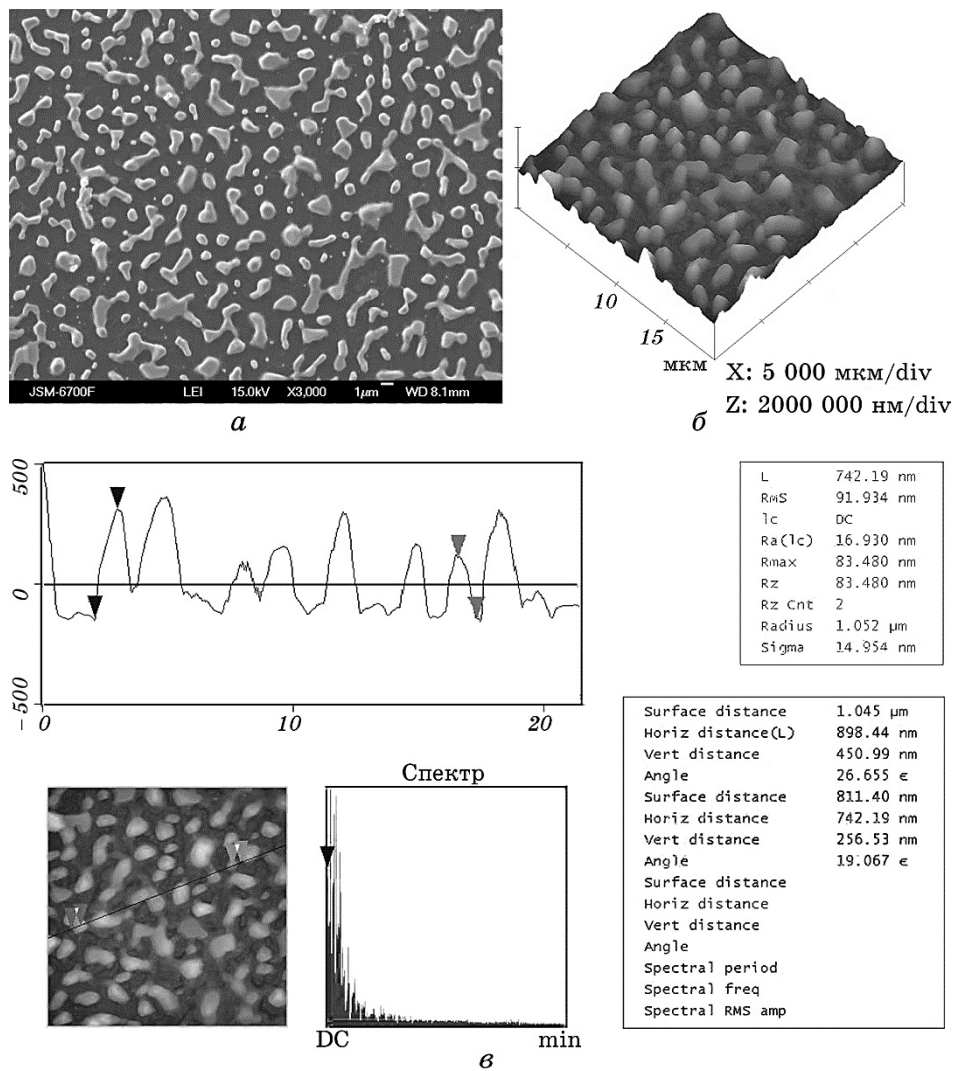


Рис. 7. Плівка платини завтовшки 100 нм на лейкосапфірі, відпалена у вакуумі при 1400°C впродовж 10 хв.: *a* — вигляд плівки під сканівним мікроскопом, $\times 3000$; *b* — вигляд плівки під атомно-силовим мікроскопом; *c* — профілограма плівки.

Fig. 7. Platinum film of 100 nm thickness on leucosapphire annealed in a vacuum at 1400°C during 10 min: *a*—film under scanning microscope, $\times 3000$; *b*—film under an atomic force microscope; *c*—profilogram of film.

числа та розмірів «крапель» та незначного зменшення площі підкладки, вкритої металевою плівкою, при кожній температурі.

З підвищенням температури відпалу до 1200°C плівки обох мета-

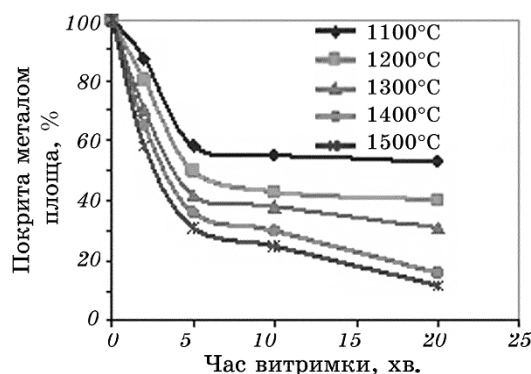


Рис. 8. Залежність площі діоксид-цирконійової кераміки, вкритої платиновою плівкою, від часу відпалу за різних температур.

Fig. 8. Dependence of ZrO_2 ceramic area covered by platinum film on annealing time at various temperatures.

лів розпадаються повністю, причому має місце взаємодія фрагментів плівок з кварцовим склом підкладки, поверхня якої майже повністю оголюється від залишків паладійової плівки, а фрагменти платинової плівки вкривають $\approx 25\%$ площі підкладки.

На діоксид-цирконійовій кераміці платинова плівка (рис. 8) диспергує дещо повільніше, ніж на кварцовому склі. Так, більш-менш істотний розпад плівки ми бачимо тільки після 5 хв. відпалу.

Після цієї витримки фрагменти платини вкривають від 60% при відпалі за температури 1100°C до 30% при відпалі за 1500°C. При 10 хв. витримці частина оголеної підкладки збільшується несуттєво. Отже можна сказати, що платинова плівка придатна для використання при виготовленні високотемпературних паяних з'єднань з діоксид-цирконійовою керамікою з невеликими часами витримки при температурах 1100–1500°C.

На лейкосапфіровій підкладці паладійова плівка, яка не взаємодіє з матеріалом підкладки, також стрімко розпадається протягом перших 3–5 хв. відпалу (рис. 5, а), але вкриває близько 20% поверхні підкладки при 1200°C, і лише після відпалу при 1400°C залишки паладійової плівки вкривають близько 5% поверхні підкладки.

Значно більш жароміцна платинова плівка на лейкосапфіровій підкладці поводить себе дещо іншим чином при відпалі (рис. 5, б). Так, після відпалу за температур до 1300°C плівка диспергує не так стрімко, як на кварцовому склі, і при цьому вкриває більше половини площі поверхні підкладки. Стрімкий розпад плівки відбувається лише після відпалу її при 1400°C і, навіть після відпалу при 1600°C, фрагменти плівки вкривають близько третини площі підкладки. Отже, платинова наноплівка на лейкосапфірі найбільш придатна для використання її з метою виготовлення високотемперату-

рних паяних з'єднань лейкосапфірових виробів.

4. ВИСНОВКИ

Внаслідок відпалу у вакуумі платинові і паладійові наноплівки на кварцовому склі досить стрімко диспергують на окремі фрагменти та «краплі», і вже після відпалу при 1200°C вони повністю розпадаються, вкриваючи незначну площу підкладки, причому ще й відбувається взаємодія з кварцовим склом. Отже, з точки зору паяння кварцового скла, ці плівки не придатні як металізаційні матеріали.

Платинова плівка на діоксид-цирконійовій кераміці розпадається значно повільніше, ніж на кварцовому склі. За температур відпалу 1100–1200°C платинова плівка вкриває близько 50% поверхні підкладки з діоксид-цирконійової кераміки при витримках до 10 хв., тому її можна рекомендувати для металізації деталей з цієї кераміки для паяння за температур до 1200°C.

На лейкосапфіровій підкладці паладійова плівка також стрімко розпадається при відпалі, оголюючи більш ніж 70% підкладки в перші хвилини відпалу. Платинова наноплівка на лейкосапфірі при відпалі, на відміну від паладійової, розпадається значно повільніше і при більш високих температурах. Оскільки за температур відпалу до 1300°C платинова наноплівка вкриває майже 60% лейкосапфірової підкладки навіть при досить тривалих витримках при цих температурах, її можна рекомендувати для металізації лейкосапфірових деталей з метою подальшого їх паяння за температур до 1300°C.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Н. Батыгин, И. И. Метелкин, А. М. Решетников, *Вакуумноплотная керамика и её спай с металлами* (Москва: Энергия: 1982).
2. И. И. Метелкин, М. А. Павлов, Н. В. Поздеева, *Сварка керамики с металлами* (Москва: Металлургия: 1977).
3. M. L. Shalz, B. J. Dalgleish, A. P. Tomsia et al., *J. Mater. Sci.*, **29**, No. 14: 3678 (1994).
4. R. A. Marks, J. D. Sugar, and A. M. Glaeser, *J. Mater. Sci.*, **36**, No. 23: 5609 (2001).
5. R. A. Marks, D. R. Chapmen, D. T. Danielson, and A. M. Glaeser, *Acta Mater.*, **48**, Nos. 18–19: 4425 (2000).
6. Е. В. Коганицкая, *Электроника*, **4**: 86 (1959).
7. F. L. Harding and D. R. Rossington, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**, No. 2: 87 (1970).
8. Ю. В. Найдич, И. И. Габ, В. С. Журавлев, В. Ф. Дуброва, А. Н. Гордыня, *Сварочное производство*, **2**: 12 (1989).
9. S. K. Rhee, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54**, No. 7: 332 (1971).
10. В. В. Мельников, С. В. Еремеев, С. Е. Кулькова, *Журнал технической физики*, **81**, No. 10: 114 (2011).

11. T. Qiao-Ying, C. Lai-Fei, and Z. Li-Tong, *J. Aviation Material*, **24**, No. 1: 53 (2004).
12. N. Masaaki, S. Tohru, and O. Ikuo, *Transaction of JWRI*, **17**, No. 2: 67 (1988).
13. І. І. Габ, В. С. Журавлев, Д. І. Куркова, Т. В. Стецюк, Ю. В. Найдич, *Порошковая металлургия*, № 7/8: 69 (1997).
14. Э. С. Каракозов, И. С. Котелкин, Г. Н. Матвеев, А. Р. Меркулов, М. Х. Шоршоров, *Физика и химия обработки материалов*, **3**: 123 (1968).
15. E. Ciftiyurek, K. Sabolsky, and E. M. Sabolsky, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **181**: 702 (2013).
16. J. D. Wrbanek and K. L. H. Laster, *Preparation and Analysis of Platinum Thin Films for High Temperature Sensor Applications* (NASA/TM 2005-213433) (January, 2005).
17. И. И. Амиров, В. В. Наумов, М. О. Изюмов, Р. С. Селюков, *Письма в ЖТФ*, **39**, No. 2: 68 (2013).
18. R. Nowakowski, P. Grzeszczak, and R. Duš, *Surf. Sci.*, **507–510**: 813 (2002).
19. V. Ramaswamy, M. A. Phillips, W. D. Nix, and B. M. Clemens, *Mater. Eng. A*, **319–321**: 887 (2001).
20. J. Y. Shim, J. D. Lee, J. M. Jin, H. Cheong, and S. Lee, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, No. 12: 2133 (2009).
21. Ю. В. Найдич, І. І. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. І. Куркова, С. В. Дукаров, *Доп. НАН України*, **5**: 97 (2007).

REFERENCES

1. V. N. Batygin, I. I. Metelkin, and A. M. Reshetnikov, *Vacuumplotnaya Keramika i Ee Spai s Metallami* (Moscow: Energiya: 1982) (in Russian).
2. I. I. Metelkin, M. A. Pavlov, and N. V. Pozdeeva, *Svarka Keramiki s Metallami* (Moscow: Metallurgiya: 1977) (in Russian).
3. M. L. Shalz, B. J. Dalglish, A. P. Tomsia et al., *J. Mater. Sci.*, **29**, No. 14: 3678 (1994).
4. R. A. Marks, J. D. Sugar, and A. M. Glaeser, *J. Mater. Sci.*, **36**, No. 23: 5609 (2001).
5. R. A. Marks, D. R. Chapmen, D. T. Danielson, and A. M. Glaeser, *Acta Mater.*, **48**, Nos. 18–19: 4425 (2000).
6. E. V. Koganitskaya, *Elektronika*, **4**: 86 (1959) (in Russian).
7. F. L. Harding and D. R. Rossington, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**, No. 2: 87 (1970).
8. Yu. V. Naidich, I. I. Gab, V. S. Zhuravlev, V. F. Dubrova, and A. N. Gordynya, *Svarochnoe Proizvodstvo*, **2**: 12 (1989) (in Russian).
9. S. K. Rhee, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54**, No. 7: 332 (1971).
10. V. V. Melnikov, S. V. Ereemeev, and S. E. Kulkova, *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, **81**, No. 10: 114 (2011) (in Russian).
11. T. Qiao-Ying, C. Lai-Fei, and Z. Li-Tong, *J. Aviation Material*, **24**, No. 1: 53 (2004).
12. N. Masaaki, S. Tohru, and O. Ikuo, *Transaction of JWRI*, **17**, No. 2: 67 (1988).
13. І. І. Габ, В. С. Журавлев, Д. І. Куркова, Т. В. Стецюк, Ю. В. Найдич, *Порошковая металлургия*, Nos. 7/8: 69 (1997) (in Russian).
14. E. S. Karakozov, I. S. Kotelkin, G. N. Matveev, A. R. Merkulov, and M. H. Shorshorov, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, **3**: 123 (1968)

- (in Russian).
15. E. Ciftyurek, K. Sabolsky, and E. M. Sabolsky, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **181**: 702 (2013).
 16. J. D. Wrbanek and K. L. H. Laster, *Preparation and Analysis of Platinum Thin Films for High Temperature Sensor Applications* (NASA/TM 2005-213433) (January, 2005).
 17. I. I. Amirov, V. V. Naumov, M. O. Izyumov, and R. S. Selyukov, *Pisma v ZhTF*, **39**, No. 2: 68 (2013) (in Russian).
 18. R. Nowakowski, P. Grzeszczak, and R. Duš, *Surf. Sci.*, **507–510**: 813 (2002).
 19. V. Ramaswamy, M. A. Phillips, W. D. Nix, and B. M. Clemens, *Mater. Eng. A*, **319–321**: 887 (2001).
 20. J. Y. Shim, J. D. Lee, J. M. Jin, H. Cheong, and S. Lee, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, No. 12: 2133 (2009).
 21. Yu. V. Naidich, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, T. V. Stetsyuk, D. I. Kurkova, and S. V. Dukarov, *Dop. NAN Ukrainy*, **5**: 97 (2007) (in Russian).