

## Структура магнитных нанокластеров в железосодержащих щелочно-боросиликатных стеклах

© Т.В. Антропова<sup>1</sup>, И.Н. Анфимова<sup>1</sup>, И.В. Голосовский<sup>2</sup>, Ю.А. Кибалин<sup>2</sup>, А.А. Набережнов<sup>3,4</sup>,  
Н.И. Поречная<sup>4</sup>, О.А. Пшенко<sup>1</sup>, А.В. Филимонов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,  
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 марта 2012 г.)

Методом порошковой рентгеновской дифракции проведены исследования кристаллической структуры щелочно-боросиликатных двухфазных и пористых стекол с внедренными магнитными атомами. Показано, что в процессе приготовления двухфазных (непористых) стекол происходит не только переход фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), но и образование (при определенных концентрациях  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходной шихте) и стабилизация фазы  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определены характерные размеры наночастиц оксидов железа (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в этих стеклах. Для двух типов пористых стекол (Fe20-МАР — макропористое и Fe20-MIP — микропористое) определены заселенности октаэдрических Fe<sup>2+</sup> и тетраэдрических (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) позиций железа в магнетите.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 10-02-00576, 11-03-00747, 12-02-00230, гранта Министерства образования и науки 16.518.11.7034 и ПФИ ОХНМ РАН.

### 1. Введение

Многие вещества в условиях ограниченной геометрии (нанокompозитные материалы — НКМ) демонстрируют необычные макроскопические физические свойства, существенно отличающиеся от свойств массивного материала. Для создания таких условий часто используют диэлектрические искусственные или природные пористые матрицы. От их характеристик (пористость, средний диаметр и топология пор, смачиваемость) зависят размер, форма и пространственная организация частиц внедренного вещества (его морфология) [1]: будут ли это системы изолированных частиц, строго упорядоченные или случайные пространственные 3D-структуры, или системы квазиодномерных нитей и т.п. Одними из наиболее распространенных видов пористых матриц являются пористые стекла со случайной системой взаимосвязанных пор [2]. Методика их изготовления хорошо отработана и позволяет варьировать средний диаметр пор и пористость в широких пределах [3].

Следует отметить, что в этом случае сама матрица только создает условия ограниченной геометрии, но практически не играет роли в формировании макроскопических физических свойств. В то же время использование активных (сегнетоэлектрических или магнитных) матриц позволяет создавать новый класс нанокompозитных материалов с пространственно разделенными параметрами порядка: например пористую матрицу, об-

ладающую магнитными свойствами, можно заполнить сегнетоэлектриком и получить материал с магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями. В принципе в таких НКМ можно управлять магнитными свойствами системы, воздействуя электрическим полем, и наоборот — создавать (или переключать) сегнетоэлектрическое состояние с помощью приложенного внешнего магнитного поля. Таким образом подобные НКМ могут успешно применяться не только в микроэлектронике и различных сенсорных устройствах, но и в спинтронике. Они аналогичны разрабатываемым в настоящее время пленочным (горизонтальным) многослойным гетероструктурам [4–6], в которых чередуются слои сегнетоэлектрика и ферромагнетика, или вертикальных наноструктур из несмешиваемых фаз (например, шпинели и перовскита [7]), в которых колонки (стержни) одной фазы внедряются в матрицу другой. В работах [7,8] были созданы структуры, состоящие из стержней CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CFO), внедренных в матрицу BaTiO<sub>3</sub> (BTO). Большая разница в параметрах решетки между этими двумя фазами приводит к формированию стержней с характерным диаметром порядка десятков нанометров, что обеспечивает большое отношение интерфейса к объему, т.е. именно тот параметр, который необходим для взаимодействия через упругие напряжения. В этих структурах приложение электрического поля приводит к появлению пьезоотклика, что вызывает появление упругих напряжений в ферромагнетике, приводящих, в свою

очередь, к изменению намагниченности или магнитной анизотропии.

Для приготовления подобных материалов на основе пористых стекол в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН были разработаны и изготовлены двухфазные (непористые) щелочно-боросиликатные стекла (ЩБС), допированные гематитом —  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [9], и получены пористые матрицы, обладающие магнитными свойствами [10]. Исследования этих матриц с помощью атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии показали, что в них образуются ультрадисперсные агломераты, обладающие магнитными свойствами, и была получена оценка магнитного поля, приводящего к переключению направления намагниченности этих агломератов [11].

Целью настоящей работы является исследование кристаллической структуры и морфологии исходных непористых (двухфазных) и пористых магнитных стекол, содержащих внедренные атомы железа. Информация о фазовом составе и размере кристаллитов является неотъемлемой частью характеристики данных структур, необходимой для понимания процессов, происходящих при приготовлении матриц, а также для проведения следующего этапа — создания на основе этих матриц НКМ с пространственно разделенными магнитным и сегнетоэлектрическим параметрами порядка.

## 2. Приготовление образцов и экспериментальные методы

Исходные ЩБС-стекла были синтезированы способом варки из шихты в платиновом тигле с механическим перемешиванием при 1500–1550°C в воздушной атмосфере. Химически чистый порошок гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) добавлялся в шихту. После отливки расплава и отжига стекла по существующим методикам [12] заготовки подвергали изотермической выдержке. При определенной тепловой обработке в результате спиноподального фазового разделения в ЩБС-стекле формируется структура ликвационных каналов, образованная взаимопроникающими фазами, одна из которых обогащена кремнеземом, другая (химически нестойкая) — щелочноборатными компонентами стекла [13,14]. Железосодержащая компонента может входить в состав обеих фаз [9,10]. При дальнейшем химическом травлении компоненты химически нестойкой фазы удалялись из каналов либо частично (одностадийное травление), либо практически полностью (двухстадийное травление). В результате получались либо микропористые, либо макропористые матрицы в форме пластин со средними диаметрами пор в интервале 5–50 nm [10]. Такая классификация пористых стекол по типу химического травления была предложена С.П. Ждановым (см. в [13]), а по размеру пор указанные матрицы в соответствии IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) относятся к мезопористым структурам. Необходимо отме-

Химический состав Fe20-MIP и Fe20-MAP магнитных матриц

Компонент стекла	Состав, mass.%	
	Fe20-MIP	Fe20-MAP
Na <sub>2</sub> O	0.5	1.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9	5.8
SiO <sub>2</sub>	86.8	86.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.6	5.9
K <sub>2</sub> O	0.2	0.5

Примечание. Содержание оксидов железа приведено в пересчете на Fe<sup>3+</sup>.

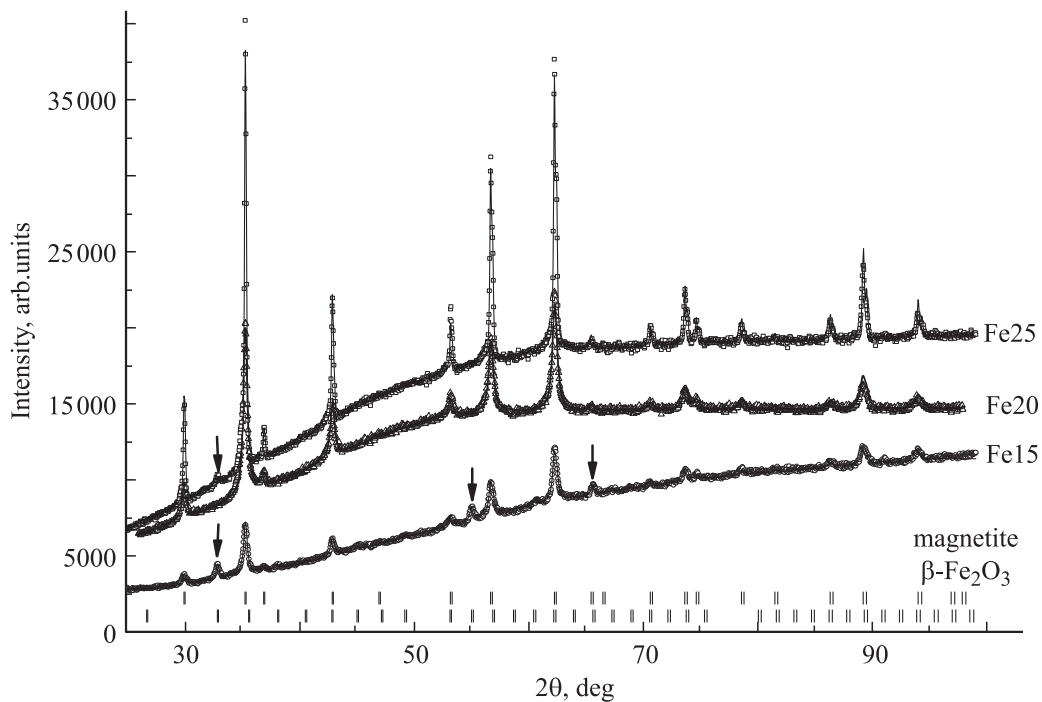
тить, что двухфазные натриево-боросиликатные стекла, допированные железом, использовались авторами [14] для изготовления магнитных пористых стекол в виде порошков, пригодных для применения в биохимическом анализе.

Были получены и исследовались двухфазные щелочно-боросиликатные стекла с разным содержанием гематита в исходной шихте: 25% — Fe25, 20% — Fe20 и 15% — Fe15, а также два типа пористых матриц в форме пластин толщиной 0.5–1 mm, полученных из стекла Fe20 одностадийным — микропористое стекло (Fe20-MIP) и двухстадийным — макропористое стекло (Fe20-MAP) — химическим травлением. Средний диаметр пор MIP-образца составляет  $D = 5 \pm 2$  nm и пористость  $W \sim 15\%$ ; в случае MAP — бимодальная структура пор:  $D_1 \sim 5$  nm,  $D_2 \sim 50$  nm,  $W \sim 60\%$  [10]. Химический анализ пористых стекол на содержание R<sub>2</sub>O ( $R = \text{Na}, \text{K}$ ), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> осуществляли по стандартным методикам (см. обзор в [3]), определение железа в форме Fe<sup>3+</sup> проводили методом комплексонометрического титрования. Относительная погрешность определения компонентов не превышала для R<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\pm 5\%$ , для SiO<sub>2</sub> —  $\pm 10\%$ . Составы пористых магнитных матриц приведены в таблице.

Исследования кристаллической структуры образцов проводились при помощи порошковой рентгеновской дифракции (X-ray powder diffraction — XRD) на длине волны  $\text{CuK}\alpha$  1.54 Å в угловом диапазоне ( $2\theta$ ) от 5 до 100° при комнатной температуре.

## 3. Результаты и обсуждение

3.1. Двухфазные стекла. На рис. 1 приведены дифрактограммы, измеренные при комнатной температуре, для исходных двухфазных (непористых) щелочно-боросиликатных стекол Fe25, Fe20 и Fe15. Хорошо видно, что помимо диффузного фона, связанного с рассеянием на аморфном кремнеземе, наблюдаются явно выраженные дифракционные пики. Проведенный анализ показал, что наблюдаемые рефлексы соответствуют кристаллической структуре магнетита (верхний ряд вертикальных штрихов) с решеткой шпинели и с параметром  $a = 8.39$  Å при комнатной температуре, что согласуется



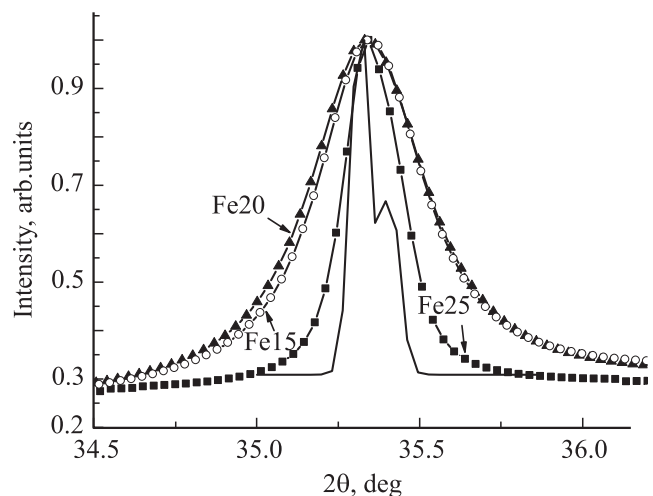
**Рис. 1.** Дифрактограммы, полученные для двухфазных (непористых) стекол Fe15, Fe20 и Fe25. Сплошные линии — результат проведения процедуры профилированного анализа. Верхний ряд вертикальных штрихов соответствует положениям брэгговских пиков для магнетита, нижний ряд — кристаллической структуре  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Стрелками на экспериментальных дифрактограммах указаны пики, соответствующие структуре  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

с ранее полученными данными [10,13]. Этот факт не является удивительным, так как переход гематит–магнетит наблюдался и ранее во многих работах и возможен при изменении внешних условий или при механическом воздействии [15].

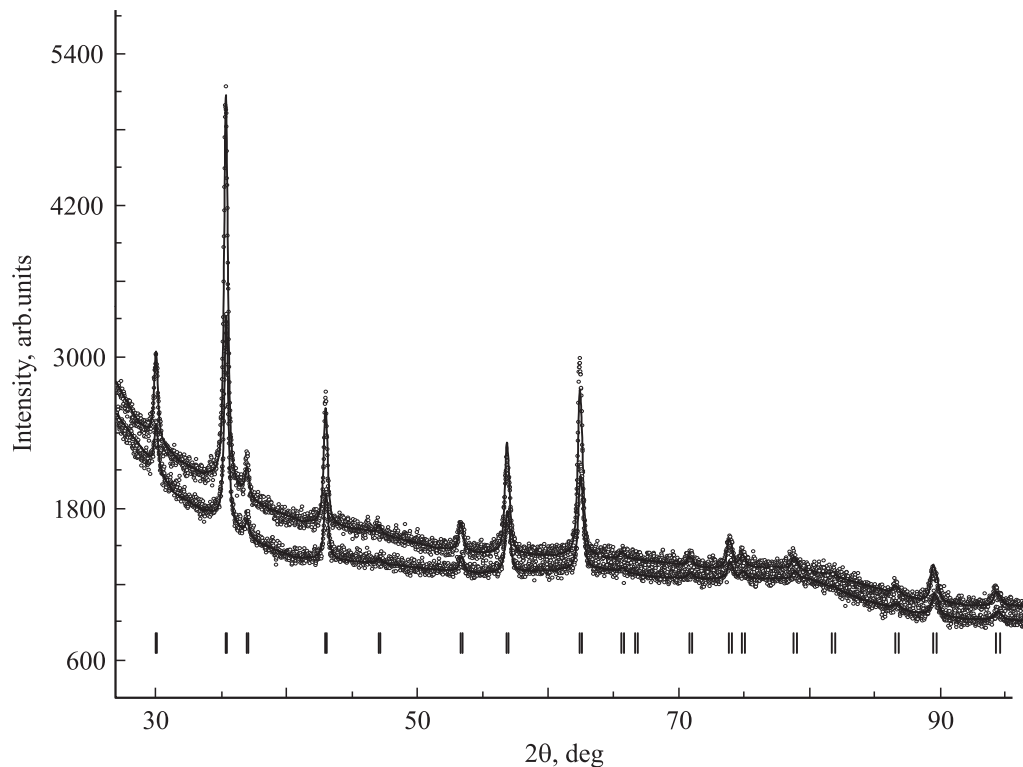
В отличие от  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , который является антиферромагнетиком ниже температуры 260 К и слабым ферромагнетиком между 260 К (переход Морина) и 950 К (температура Нееля), магнетит является ферромагнетиком с температурой Кюри 860 К. Кроме того, ниже 120 К (переход Вервея) происходит искажение структуры, приводящее к изменению транспортных и магнитных свойств магнетита [16].

Следует также отметить, что в случае образца Fe15 отчетливо видны дополнительные пики, которые не принадлежат магнетиту (отмечены стрелками на рис. 1). Проведенный анализ показал, что они соответствуют оксиду железа  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с ОЦК ячейкой (постоянная решетки  $a = 9.404 \text{ \AA}$  и пространственная группа Ia-3), положения соответствующих пиков указаны на рис. 1 в нижнем ряду вертикальных штрихов. Фазовый анализ показал, что образец Fe15 содержит  $77 \pm 6 \text{ mass.}\%$  (от общего содержания оксидов железа)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $23 \pm 6 \text{ mass.}\%$   $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Незначительные следы фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  также наблюдаются и для образца Fe25, однако провести полноценный фазовый анализ и определить состав в этом случае не удалось из-за малой интенсивности пиков, соответствующих этой фазе, но оценка показывает, что

этот вклад не превышает 2 mass.%.  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  очень редко наблюдаемая форма оксида железа (III), термически метастабильна — выше температуры  $500^\circ\text{C}$  переходит в гематит, при комнатной температуре является парамагнетиком, что отличает его от всех остальных форм  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 2.** Изменение формы дифракционного пика (311) в зависимости от концентрации  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в исходном составе для приготовления магнитных ЩБС. Сплошной линией показана расчетная форма линии для массивного магнетита с учетом инструментального разрешения.

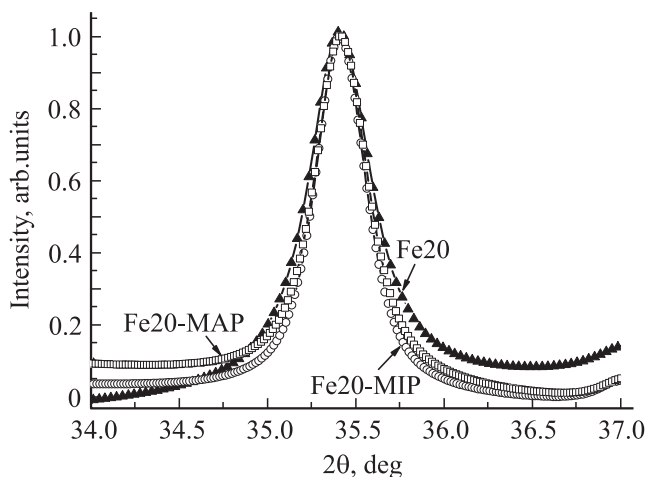


**Рис. 3.** Дифрактограммы, полученные для пористых стекол на основе Fe20 — 20% гематита. Верхняя — Fe20-MIP, нижняя — Fe20-MAP. Ряд штрихов внизу показывает положения брэгговских пиков для магнетита. Сплошные линии — результат подгонки.

Температура Нееля, ниже которой он проявляет антиферромагнитные свойства, согласно разным источникам лежит в интервале температур 100–119 К [17–19]. Из анализа полученных дифрактограмм определены параметры решетки для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В случае  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  параметры ячейки несколько отличаются от известных для массивного гематита и составляют:  $a = 8.4213 \pm 0.0004 \text{ \AA}$  для Fe15,  $a = 8.4238 \pm 0.0003 \text{ \AA}$  — Fe20,  $a = 8.4197 \pm 0.0002 \text{ \AA}$  — Fe25; постоянная решетки для  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в случае Fe15 составила  $9.4225 \pm 0.0007 \text{ \AA}$ . Наблюдаемые дифракционные пики для всех типов стекол имеют большую ширину по сравнению с инструментальным разрешением. На рис. 2 приведены нормированные на максимальную величину интенсивности дифракционные пики (311) для Fe25, Fe20 и Fe15. Для наглядности на этом же рисунке сплошной линией показана расчетная форма линии упругих отражений в этом же диапазоне углов рассеяния ( $34.5\text{--}36^\circ$ ) для массивного магнетита, сделанная с учетом инструментального разрешения. Из сравнения этих пиков явно видно увеличение ширины для исследуемых образцов по сравнению с массивом, которое является следствием размерного эффекта. Кроме того, хорошо видно уменьшение ширины упругих пиков при увеличении концентрации гематита от 20 до 25% для исходных двухфазных стекол. Это может быть вызвано либо увеличением размера нанокластеров, либо изменением упругих напряжений на интерфейсе нанокластера, но ре-

зультаты подгонки экспериментальных дифрактограмм не показали присутствия каких-либо существенных напряжений. Таким образом, наблюдаемое уменьшение ширины следует связать именно с увеличением размера наночастиц гематита. Далее, используя приближение Thompson-Cox-Hastings [20], мы определили характерные дифракционные размеры нанокристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $161 \pm 9 \text{ \AA}$  для Fe15,  $150 \pm 5 \text{ \AA}$  для Fe20 и  $454 \pm 6 \text{ \AA}$  для Fe25) и наночастиц  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в образце Fe15 —  $208 \pm 10 \text{ \AA}$ .

3.2. Микропористые и макропористые магнитные стекла Fe20. На следующем этапе исследовались микро-(MIP) и макропористые (MAP) образцы Fe20, полученные после одно- и двухстадийного травления исходных двухфазных стекол. Так как в них не наблюдалось вклада фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  именно эти стекла оказались наиболее механически и химически устойчивыми, что является необходимым условием для создания на их основе НКМ с внедренными сегнетоэлектриками. На рис. 3 приведены дифрактограммы, полученные для стекол Fe20-MIP и Fe20-MAP. Как и в случае с двухфазным образцом Fe20, положения и интенсивности дифракционных пиков пористых магнитных стекол (Fe20-MIP, Fe20-MAP) соответствуют кристаллической структуре магнетита. Определенные для этих случаев параметры ячейки составили  $8.4009 \pm 0.0003 \text{ \AA}$  для Fe20-MIP и  $8.4065 \pm 0.0004 \text{ \AA}$  для Fe20-MAP. Дифракционный размер наночастиц магнетита для обоих



**Рис. 4.** Сравнение формы дифракционного пика (311) для двухфазного стекла Fe20 (черные треугольники) и пористых образцов на его основе: Fe20-MIP (белые точки) и Fe20-MAP (белые квадраты).

пористых образцов несколько больше, чем в исходном двухфазном стекле Fe20: для Fe20-MIP он составил  $168 \pm 7 \text{ \AA}$ , а для Fe20-MAP —  $180 \pm 5 \text{ \AA}$ . Это хорошо видно и из сравнения формы линий брэгговских пиков (311) для этих образцов (рис. 4). Таким образом, можно сделать вывод, что процедура одно- или двухстадийного травления не оказывает влияния на кристаллическую структуру, но приводит к некоторому увеличению характерного размера наночастиц магнетита.

Это, возможно, связано с тем, что основная часть наночастиц оксидов железа с малым средним размером образуется в каналах, образуемых нестойкой фазой. При травлении происходит „вымывание“ вторичного кремнезема вместе с этими нанокластерами из каналов исходной матрицы и Fe20-MIP, а так как в эксперименте наблюдается усредненная по всему объему дифракционная картина, то это и приводит к кажущемуся увеличению среднего характерного размера частиц магнетита. Действительно результаты химического анализа (см. таблицу) показывают, что процентное содержание оксидов железа значительно уменьшается как при первом, так и при втором цикле травления. Так как каналы в образце Fe20-MAP практически свободны от компонентов нестойкой фазы, то можно сделать вывод, что приведенные средние размеры частиц магнетита для этих стекол относятся именно к наночастицам в каркасе этого пористого стекла. Из профильного анализа были также определены факторы заселенности октаэдрических  $\text{Fe}^{2+}$  и тетраэдрических ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) позиций железа в магнетите: для Fe20-MIP —  $\text{Fe}_{0.80(1)}(\text{Fe}_{0.95(1)})_2\text{O}_4$ , а для Fe20-MAP —  $\text{Fe}_{0.76(1)}(\text{Fe}_{0.94(1)})_2\text{O}_4$ . Приведенные заселенности указывают на достаточно высокую дефектность структуры магнетита для обоих типов пористых стекол.

#### 4. Заключение

Проведенные исследования кристаллической структуры двухфазных и пористых стекол с внедренными магнитными атомами показали, что в процессе приготовления этих матриц из изначально введенного в шихту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  образуются наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Получены характерные размеры наночастиц магнетита для всех типов исследованных магнитных стекол и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для стекла Fe15, причем размер этих частиц зависит от концентрации гематита в исходном расплаве. Экспериментально показано, что при определенных концентрациях  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в исходной шихте в процессе приготовления двухфазных (непористых) стекол происходит стабилизация существования фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Для макро- и микропористых стекол определены заселенности октаэдрических  $\text{Fe}^{2+}$  и тетраэдрических ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) позиций железа в магнетите. Таким образом в результате проведенной работы впервые получены макроскопические объемы (в виде пластин) пористых стекол, обладающих магнитными свойствами и содержащих магнитные нанокластеры непосредственно в каркасе самой матрицы, и оптимизированы условия получения этих матриц, устойчивых к механическому воздействию при дальнейшем заполнении пор и содержащих только внедренные частицы магнетита.

Авторы благодарят сотрудников Лаборатории физической химии стекла ИХС РАН Л.Ф. Дикую, Л.А. Доронину, Л.Н. Куриленко и Т.Г. Костыреву за проведение химического анализа стекол.

#### Список литературы

- [1] Y. Kumzerov, S. Vakhrushev. Nanostructures within porous materials. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. Am. Sci. Publ., New York (2003). V. 10. P. 1–39.
- [2] О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Наука, Л. (1991). 276 с.
- [3] Т.В. Антропова. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнезёмных материалов на основе ликвирующих щелочно-боросиликатных систем. Докт. дис. ИХС РАН, Санкт-Петербург (2005). 588 с.
- [4] M.K. Niranjan, J.P. Velev, C.-G. Duan, S.S. Jaswal, E.Y. Tsymbal. Phys. Rev. B **78**, 104405 (2008).
- [5] C.-G. Duan, S.S. Jaswal, E.Y. Tsymbal. Phys. Rev. Lett. **97**, 047201 (2006).
- [6] M. Izumi, Y. Ogimoto, Y. Okimoto, T. Manako, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, M. Kawasaki, Y. Tokura. Phys. Rev. B **64**, 064429 (2001).
- [7] H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S.R. Shinde, S.B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh. Science **303**, 661 (2004).
- [8] J. Van den Boomgaard, D.R. Terrell, R.A.J. Born, H.F.J.I. Giller. J. Mater. Sci. **9**, 1705 (1974).

- [9] С.В. Столяр, И.Н. Анфимова, И.А. Дроздова, Т.В. Антропова. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии (Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies) **9** (2), 433 (2011).
- [10] T. Antropova, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Poljakova, O. Pshenko, S. Stolyar, T. Kostyreva. Abstracts of Tenth Seminar on porous glasses and special glasses (PGL'2011). Wroclaw, Poland (2011). P. 10.
- [11] Н.И. Поречная, С.А. Плясцов, А.А. Набережнов, А.В. Филимонов. Научн.-техн. ведомости СПбГПУ **4**, 113 (2010).
- [12] Н.М. Павлушкин. Химическая технология стекла и ситаллов. Стройиздат, М. (1983). 432 с.
- [13] Т.Н. Василевская, Т.В. Антропова. ФТТ. **51**, 2386 (2009).
- [14] Патент USA № 4395271. Method for making porous magnetic glass and crystal-containing structures. Beall G.H., Mansfield G.R., Schreurs, J W.H. 07/26/1983.
- [15] M. Sahebary, S. Raygan, S.A. Seyedebrahimi, H. Abdizadeh. Iranian J. Sci. & Technol. **33** (B5), 415 (2009).
- [16] Friedrich Walz. J. Phys.: Condens. Matter **14**, R285 (2002).
- [17] Y. Ikeda, M. Takano, Y. Bando. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **64**, 249 (1986).
- [18] E.R. Bauminger, L. Ben-Dor, I. Felner, E. Fischbein, I. Nowik, S. Ofer. Physica B **86–88**, 910 (1977).
- [19] D. Wiarda, G. Weyer. Int. J. Mod. Phys. B **7**, 353 (1993).
- [20] P. Tompson, D.E. Cox, J.M. Hastings, J. Appl. Cryst., **20**, 79 (1987).