

А.А.Роговцов, Л.И.Железнова., Е.А.Мазуренко

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФОРМИАТОВ ЖЕЛЕЗА**

Проведен синтез комплексов  $\text{Fe}(\text{COOH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{COOH})_2(\text{N}_2\text{H}_2)_2$ . Строение и свойства полученных соединений исследованы с помощью элементного анализа EDAX, электронной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, ИК-спектроскопии, термогравиметрии. Показана возможность использования этих соединений в качестве прекурсоров при получении методами CVD и спрей-пиролиза наноструктурированных покрытий оксида железа на кварцевых и кремниевых подложках. Определена перспективность применения этих пленок для современных технологических целей.

**ВВЕДЕНИЕ.** Развитие современных высоких технологий базируется на использовании новых функциональных материалов. Это требует разработки и применения новых или модифицирования известных методов их синтеза, основанных на использовании новых прекурсоров. При поиске новых соединений для CVD-процесса получения высокодисперсных магнитных порошков и сенсорных тонких пленок выбор был остановлен на комплексах формиатов железа Fe(II), Fe(III) и их аддуктов с гидразином. Эти координационные соединения мало исследованы, они могут быть использованы как прекурсоры для CVD-технологий (PE MOCVD, спрей-пиролиз).

Таким образом, исследование эффективных методов направленного синтеза координационных соединений, изучение их строения, свойств и влияния строения на пути фрагментации, формирование структуры осаждаемого материала является актуальной задачей.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Строение и свойства полученных соединений исследовали с помощью элементного анализа EDAX, электронной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, ИК-спектроскопии, термогравиметрии.

Формиат Fe(III) синтезировали, растворяя отмытый от щелочи  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в концентрированной муравьиной кислоте. Затем продукт перекристаллизовывали из воды. Синтез формиата Fe(II) проводили согласно методике [1] путем растворения металлического железа в 20 %-й муравьиной кислоте при температуре 70–75 °С. Горячий раствор отфильтровывали в инертной сре-

де ( $\text{N}_2$ ), после чего из пересыщенного раствора при охлаждении выкристаллизовывался  $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Затем продукт был перекристаллизован из воды и высушен в атмосфере  $\text{N}_2$ . Смешанолигандный комплекс формиат—гидразин железа Fe(II) получали, прибавляя к раствору формиата Fe(III) гидрат гидразина, нейтрализованный муравьиной кислотой. Темно-красный раствор через 10 мин обесцвечивался, что свидетельствует о восстановлении железа (III) до железа (II).

Смешанолигандный комплекс в твердом состоянии получали, упаривая раствор в воздушной атмосфере при температуре 30 °С. При этом образовывались два различных продукта: бесцветные кристаллы формиата гидразина и темно-фиолетовый мелкокристаллический порошок смешанолигандного комплекса железа состава  $\text{Fe}(\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_2)_2$  ( $M=210$ ). Из-за полной нерастворимости последнего в воде и органических растворителях их разделили в экстракторе непрерывного действия. Вещество стабильно на воздухе, растворяется в горячих азотной и серной кислотах с разрушением комплекса и окислением железа 2+ до 3+.

Для всех исследуемых комплексов были записаны их термические и спектроскопические характеристики.

Дериватограммы соединений приведены на рис. 1. На термограмме формиата трехвалентного железа, на кривой ДТА, фиксируется несколько эндоэффектов, накладывающихся друг на друга, при температурах 105, 165 и 185 °С, а на кривой ТГ — плавная потеря веса. Эти эффекты отражают процесс обезвоживания указанного соединения, до температуры 225 °С потеря

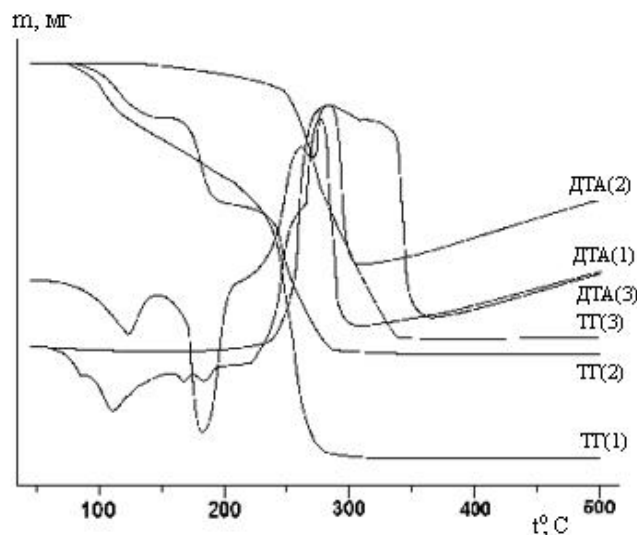


Рис. 1. Дериватограммы комплексов:  $\text{Fe}(\text{COOH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1);  $\text{Fe}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2);  $\text{Fe}(\text{COOH})_2(\text{N}_2\text{H}_2)_2$  (3).

веса составляет 21.8 %, что соответствует трем молекулам воды (теоретически 22.0 %). При повышении температуры до 260 °C происходит деструкция комплекса, сопровождающаяся значительным экзоэффектом и потерей массы. Разложение  $\text{Fe}(\text{COOH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  идет до образования оксида железа. Дериватограмма формиата двухвалентного железа отличается от рассмотренной дериватограммы формиата трехвалентного железа. На ней четко видно два хорошо разделенных эндоэффекта, первый при 111 °C, когда уходит одна молекула воды, и второй — при температуре 188 °C, связанный с прохождением сразу двух процессов — отщеплением второй молекулы воды и сублимацией комплекса. Дальнейшее нагревание соединения приводит к экзоэффекту при 273 °C и потере массы еще на 30 %. Этот экзоэффект возник в результате деструкции исходного соединения, при этом летучие компоненты уходят, а в тигле остается оксид железа (II). При температуре 298 °C наблюдается экзоэффект, проходящий без потери массы, который связан с переходом железа из состояния FeO в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Анализируя дериватограмму комплекса  $\text{Fe}(\text{COOH})_2(\text{N}_2\text{H}_2)_2$ , отмечаем, что он устойчив до температуры 230 °C. До этой температуры не происходит ни отщепление молекул гидразина, ни сублимации комплекса. При дальнейшем повышении температуры начинается его разрушение, сопровождающееся интенсивным выделением теп-

ла и потерей массы. В широком экзоэффекте можно выделить два максимума — при температурах 280 и 315 °C. В области этих температур происходит деструкция  $\text{Fe}(\text{COOH})_2(\text{N}_2\text{H}_2)_2$  и окисление железа (II) до железа (III). Химический анализ оставшегося продукта показал, что это оксид железа (III).

Волновые числа и отнесение характеристических полос ИК-спектров комплексов  $\text{Fe}(\text{COOH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{COOH})_2(\text{N}_2\text{H}_2)_2$  отображены в таблице. Отнесение основных полос в спектре было проведено с учетом литературных данных [2]. Анализируя ИК-спектры, можно сказать, что карбоксилат-ион координируется в этих комплексах различным образом. В спектре комплекса  $\text{Fe}(\text{COOH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в интервале 900–640  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются три полосы (деформационные колебания COO) и, согласно работе [2], можно говорить о монодентатной координации лиганда к металлу.

В спектре комплекса  $\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_2)_2(\text{COOH})_2$ , в сравнении со спектром  $\text{Fe}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , появляются новые полосы, а также изменения положений отдельных полос, обусловленные изменениями в строении координационного узла. Зафиксированы полосы валентных колебаний Fe–N и N–N, NH. Координация карбоксилат-иона в комплексе  $\text{Fe}(\text{COOH})_2(\text{N}_2\text{H}_2)_2$  осуществляется бидентатно. В спектре  $\text{Fe}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в области 1300–1650  $\text{cm}^{-1}$  фиксируется большее количество полос, чем для смешанолигандного комплекса, что, вероятно, связано с наличием в этом комплексе двух различных координаций карбоксилат-иона — бидентатной и мостиковой. Это влечет за собой возможность образования олигомеров.

На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения формиатов железа (II), (III) и аддукта формиата железа (II). Анализ полученных спектров проводили в рамках теории поля лигандов, используя диаграммы Танабе–Сугано.

$\text{Fe}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2). Электронная конфигурация  $d^5$  — все переходы запрещены по правилу Лапорта и по спину, отсюда очень слабая интенсивность  $d-d$ -полос, возникающая в результате спин-орбитального взаимодействия. Анализируя полученный спектр, можно указать лишь область полосы поглощения, так как она находится на ниспадающей ветви полосы переноса заряда  $\approx 20500 \text{ cm}^{-1}$ . Этот переход можно отнести к переходу  ${}^4T_1 - {}^6A_1$  хромофора  $\text{Fe}(\text{III})\text{O}_6$  [3].

Отнесение полос в ИК-спектрах комплексов  $\text{Fe}(\text{COOH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_2)_2(\text{COOH})_2$

$\text{Fe}(\text{COOH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{Fe}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_2)_2(\text{COOH})_2$	
Полоса, $\text{cm}^{-1}$	Соотнесение	Полоса, $\text{cm}^{-1}$	Соотнесение	Полоса, $\text{cm}^{-1}$	Соотнесение
340	$\nu \text{Fe-O}$			350	$\nu \text{Fe-O}$
405	$\nu \text{Fe-O}$	558	$\nu \text{Fe-O}$	407, 428	$\nu \text{Fe-O}$
585	$\nu \text{Fe-O}$	625		455	$\nu \text{Fe-N}$
767, 798	деф. $\nu_s \text{OCO}$	718	деф. $\nu_s \text{OCO}$	842	$\nu \text{N-N}$
		985		997	
		1095, 1120	$\pi \text{OCO}$		
1305, 1318	$\nu_s \text{OCO}$	1282	$\nu_s \text{OCO}$	1310, 1335	
1368, 1380	деф. $\nu_{as} \text{OCO}$	1380, 1395	деф. $\nu_{as} \text{OCO}$	1380	деф. $\nu_{as} \text{OCO}$
1405		1320, 1480			
		1496, 1509		1500, 1511	
1550–1650	$\nu_{as} \text{OCO}$	1544			
		1600		1582	
1660, 1668	$\nu_s \text{OCO}$	1625, 1651сл	$\nu_s \text{OCO}$	1625, 1660	$\nu_s \text{OCO}$
3380	$\nu \text{OH}$	3080, 3430	$\nu \text{OH}$	3440	$\nu \text{NH}$

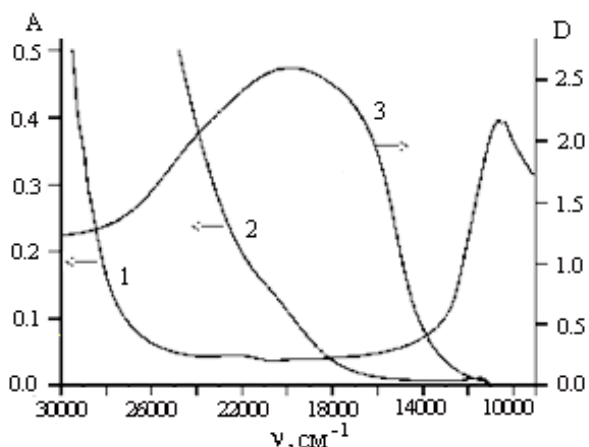


Рис. 2. Электронные спектры поглощения, отражения формиатов железа:  $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1);  $\text{Fe}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2);  $\text{Fe}(\text{HCOO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$  (3).

$\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2). Электронная конфигурация  $d^6$  – основным состоянием высокоспиновых комплексов является терм  ${}^5T_{2g}$  (октаэдрическое поле) и  ${}^5E_g$  (тетраэдрическое поле). Для низкоспиновых комплексов основным состоянием является терм  ${}^1A_{1g}$  (октаэдрическое поле). Низкоспиновая конфигурация характерна для большого количества октаэдрических и псевдооктаэдрических комплексов же-

леза (II). В спектре  $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выявлен разрешенный по спину переход  ${}^5T_{2g} \leftrightarrow {}^5E_g$ , который расщеплен, вероятно, из-за искажения Яна–Теллера на две полосы поглощения — 10385 и 10659  $\text{cm}^{-1}$ .

Для  $\text{Fe}(\text{HCOO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$  был снят электронный спектр отражения (рис. 2). Поглощение имеет интенсивность выше, чем для комплекса  $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и лежит в более высокоэнергетической области — 20000  $\text{cm}^{-1}$ . Можно предположить, что ион железа в этом комплексе находится в низкоспиновом состоянии.

Спектр был разложен на Гауссовы составляющие, при этом выявлены две полосы, отнесенные к переходам:  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^1T_{1g}({}^3D)$  — 18400  $\text{cm}^{-1}$  и  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^1T_{2g}({}^3D)$  — 24000  $\text{cm}^{-1}$ . Энергия этих двух полос позволяет оценить  $10Dq$  и  $B$ . Разность энергий двух состояний составляет около 16 В, энергия состояния  ${}^1T_{1g}$  равна  $10Dq - C$  и  $C=4$  В, тогда  $10Dq=13.8$ ,  $B=0.35$  и  $C=1.4$ . Во внутреннюю сферу комплекса входят два различных по природе лиганда. Анализ спектра позволяет предположить, что муравьиная кислота координируется бидентатно в экваториальной плоскости, а молекулы гидразина расположены в транс-положениях. Строение комплекса отвечает симметрии  $D_{4h}$ .

**ВЫВОДЫ.** Нами получены образцы покрытий на кремниевых подложках аддукта формиата железа (II) с гидразином двумя методами — плазмохимическим CVD и спрей-пиролизом. Исследование с помощью электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN оксидных наноструктур железа показывает, что элементный состав (EDAX) и морфология различных частей образца однотипны (рис. 3). Пиролиз комплекса при 450 °C привел к образованию сплошной пленки с высокоразвитой поверхностью. Анализ распределения частиц по размеру (рис. 3) показывает, что наиболее часто встречаются частицы хаоти-

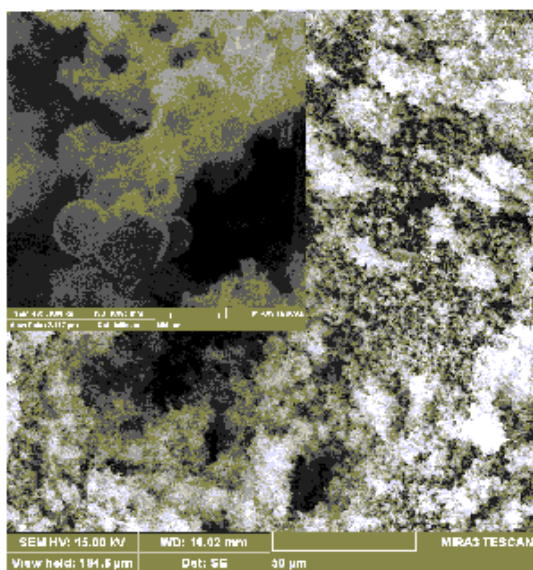


Рис. 3. Микрофотография СЭМ-образца оксида железа, полученного из  $\text{Fe}(\text{HCOO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ .

чески сросшихся нанокристаллов с размером агрегатов порядка 300–500 нм. Эти частицы представляют собой агрегаты наноструктур кристаллической морфологии, образованные соеди-

нением в одну кристаллическую структуру двух или нескольких сфероидов.

Показана перспективность применения аддукта формиата железа (II) с гидразином в качестве прекурсора для получения тонких пленок nanoостровных структур оксида железа методами плазмохимического CVD и спрей-пиролиза для современных технологических целей.

**РЕЗЮМЕ.** Проведено синтез комплексів  $\text{Fe}(\text{COOH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{COOH})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ . Будову і властивості одержаних сполук досліджено за допомогою хімічного аналізу EDAX, електронної спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття, ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії. Показано можливість використання цих сполук в якості прекурсорів при одержанні методами CVD і спрей-піролізу наноструктурованих покриттів оксиду заліза на кварцевих та кремнієвих підложках. Визначено перспективність застосування цих плівок для сучасних технологічних цілей.

**SUMMARY.** The synthesis of complexes of  $\text{Fe}(\text{COOH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{COOH})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$  was carried out. Structure and properties of these compounds were studied by EDAX, electron spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, IR spectroscopy, thermogravimetry. The determined a possibility of these compounds as precursors for obtaining by SVD and spray-pyrolysis methods of nano-structured iron oxide coatings on quartz and silicon substrates. The perspective of application of these films for modern technological purposes is defined.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. России № 2291856. -Опубл. 20.01.2007.
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
3. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987.