

УДК 539.21:538971

PACS 87.14.gk, 87.64.kd, 81.65.Cf, 81.65.Mq

DOI: <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.36-43>

А. Барта¹, Н. Попович¹, А. Попович¹, Н. Цуд², Т. Духон²,
К. Велтруска², С. Берча², І. Халахан², З. Гажова³, В. Матолін²,
В. Різак¹

¹ Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, 88000 Ужгород, Україна

² Кафедра фізики поверхні та плазми Карлового університету в Празі, В Голешовічках, 2, 18000 Прага 8, Чеська Республіка

³ Відділення біофізики Інституту експериментальної фізики Словацької академії наук, Ватсонова, 47, 04001 Кошіце, Словаччина

e-mail: thebartabela@gmail.com

РЕНТГЕНОФОТОЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК АДЕНІНУ НА ПОВЕРХНІ ОКИСУ ТИТАНУ

Розроблена методика одержання окису титану на поверхні полікристалічної титанової фольги. Методом термічного випаровування у вакуумі одержано тонку плівку аденіну на поверхні TiO_x . Отримані структури досліджені методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Встановлено механізм взаємодії біомолекул аденіну з поверхнею окису титану.

Ключові слова: аденін, окис титану, адсорбція, поверхня, РФС

ВСТУП

Титан та його сполуки сьогодні широко використовуються в медицині в якості матеріалів для протезування. Завдяки своїм механічним властивостям, нетоксичності, стійкості до корозії Ti та TiO_x є придатними для застосування в якості біосумісних матеріалів [1].

Елементарні біомолекули (аденін, тимін, гуанін, цитозин та урацил) є структурними блоками нуклеїнових кислот, а, отже, «будівельними блоками» генетичного коду. Дослідження інформаційних біомолекул і молекулярних комплексів - одне з найважливіших завдань фізики, хімії та молекулярної біології. Інформація про особливості взаємодії біомолекул з різними матеріалами необхідна для розуміння ролі фізичних процесів у функціонуванні біосистем та для розробки нових біотехнічних пристроїв, зокрема в галузі молекулярної електроніки. Аденін входить до складу багатьох природних біологічно активних сполук, важливих внутрішньоклітинних інтермедіатів та

лікарських препаратів, тому є об'єктом уваги дослідників, які займаються пошуком та розробкою біосумісних матеріалів для імплантації та протезування [2,3]. Підвищений інтерес викликає механізм взаємодії біомолекул аденіну з модельними поверхнями, а також їх трансформація під впливом зовнішніх факторів, зокрема в умовах надвисокого вакууму.

Тому мета нашого дослідження полягала у визначенні механізму взаємодії аденіну з модельною поверхнею оксиду титану та зміна структури тонкий шар аденіну – поверхня TiO_x в результаті нагрівання. Дослідження здійснювалися із застосуванням методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Перед одержанням окису титану поверхня титанової фольги для видалення адсорбованих забруднень поверхня титанової фольги піддавалася кільком циклам очищення - Ag^+ -іонному

бомбардуванню в ультрависокому вакуумі протягом 20 хв та відпалу при $T=650$ К протягом 5 хв. Після кожного циклу очистки вимірювалися РФС спектри основних рівнів C 1s та N 1s.

Для одержання шару окису TiO_x титанова фольга витримувалася в атмосфері кисню з тиском 1×10^{-7} торр при температурі $T=650$ К протягом (30+30+60) хв. Товщина шару окису титану оцінювалася за формулою:

$$D_{ox} = \text{IMFP}_{TiO_x}(E_k Ti2p) \cos\theta \cdot \ln(I_{before}(Ti2p)/I_{after}(Ti2p)), \quad (1)$$

де IMFP_{TiO_2} – довжина вільного пробігу непружного фотоелектрону з рівня Ti 2p металевого титану в шарі TiO_x , для Al Ka рентгенівські трубки $E_k(Ti_{met}2p) = 1486.6 \text{ eV} - 454 \text{ eV} = 1032.6 \text{ eV}$, $\text{IMFP}_{TiO_2} = (1032.6) = 21,3 \text{ \AA}$, θ – кут фотоелектронної емісії (по відношенню до нормалі до поверхні), $I(Ti2p)$ – інтенсивність компоненти Ti 2p_{3/2} дублета Ti 2p металевого титану.

Для одержання тонких плівок був використаний порошок аденіну (чистота 99%) виробництва компанії Alfa Aesar без додаткового очищення. Термічне напилення аденіну на поверхню TiO_x при $T=383$ К здійснювалося у вакуумній напилювальній камері (тиск 1×10^{-7} мм рт. ст.)

Для вимірювання РФС спектрів було використано Al Ka (1486.6 eV) джерело рентгенівського випромінювання (рентгенівська трубка). Спектри основних рівнів O 1s, C 1s, N 1s та Ti 2p вимірювалися з роздільною здатністю 1 eV при нормальному падінні променя на поверхню зразка. Широкий спектр в діапазоні 0–1300 eV був вимірюваний з кроком 0.5 eV; високороздільні спектри основних рівнів O 1s, C 1s, N 1s та Ti 2p – з кроком 0.05 eV.

Спектральні криві у процесі розкладання на компоненти (фітінгу) описувалися функцією Войта з фоном типу Ширлі.

Товщина шару аденіну на поверхні TiO_x оцінювалася за формулою

$$I_d = I_0 \exp(-\lambda_m/d), \quad (2)$$

де I_d та I_0 – інтенсивність ослабленого сигналу (після напилення аденіну) та

сигналу від поверхні перед напиленням, λ_m – параметризована довжина вільного пробігу непружних електронів в органічних матеріалах, d – товщина шару аденіну. Ефективна товщина d розраховується в рамках моделі молекулярної плівки і носить лише якісний характер [4].

Аденін був осаджений на поверхню TiO_x , температура якої становила 25°C . Термостабільність одержаної структури і геометрія зв'язку досліджувалися після відпалу протягом 1 хв при температурах 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 і 250°C

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

А. Підкладка TiO_x . Титан є перехідним металом з частково заповненими d-рівнями, має кілька доступних хімічних станів і може утворювати стабільні сполуки з киснем. Найбільш поширеним є стан окислення титану Ti^{4+} (TiO_2), стани Ti^{3+} (Ti_2O_3) і Ti^{2+} (TiO) також спостерігаються досить часто [5,6].

На поверхні металевого Ti при окисненні можуть утворюватися дві модифікації TiO_2 з різною кристалічною структурою – анатаз [7] та рутил [8]. Окиснення при високій температурі (800°C і вище) призводить до утворення TiO_2 із структурою рутилу, який є стабільнішим і має більшу щільність [9,10]. При нижчих температурах, які ми використовували у нашому експерименті, утворюється полікристалічний оксид титану, який може містити обидві модифікації кристалічного TiO_2 .

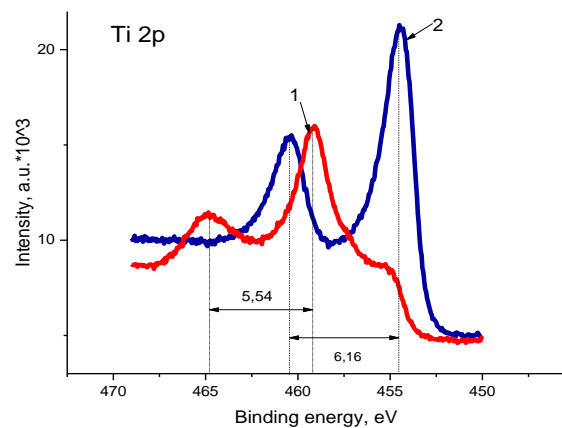


Рис.1. РФ спектр основного рівня Ti 2p до та після окисації титанової фольги: 1 - TiO_2 (459.1 eV); 2 – титанова фольга (454.3 eV).

На вимірному широкому РФС спектрі титанової фольги спостерігалися сигнали титану, кисню та азоту і менше інтенсивний сигнал від вуглецю. Після кількох циклів очищення Ag^+ -бомбардуванням та відпалом при 650 К всі сигнали, крім титану, суттєво зменшилися (рис.1-3), вказуючи на те, що інші елементи були домішками, адсорбованими поверхнею металу.

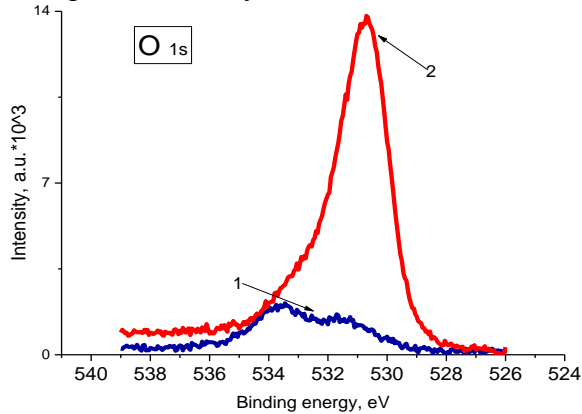


Рис.2. РФС спектр основного рівня O 1s до та після окислення поверхні титану: 1 – титанова фольга; 2 – TiO_x

Після відпалу в атмосфері кисню за наведених вище умов на поверхні титанової фольги утворився шар окису титану, який спричинив зменшення інтенсивності піку Ti 2p та різке зростання інтенсивності піку основного рівня кисню O 1s (рис.1; 2).

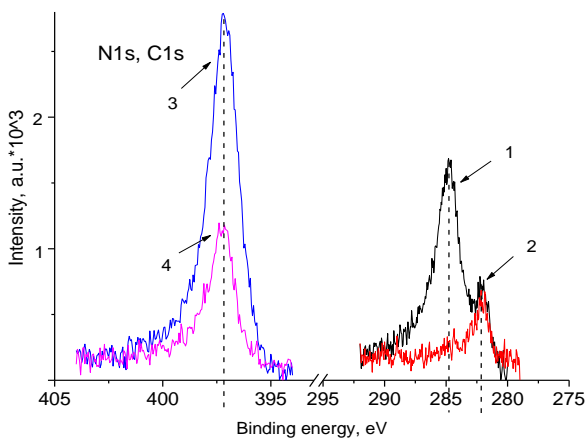


Рис. 3. РФС спектри основних рівнів N 1s та C 1s до (верхня крива) та після (нижня крива) утворення окису на поверхні титану: 1-C; 2-TiC; 3, 4 - TiN_{0.12}

Пік основного рівня Ti 2p, вимірний після окиснення (рис.4), містить компоненти, які відповідають оксидам TiO₂, TiO, Ti₂O₃ та нітриду титану і/або карбиду титану, і не містить компонент, які можна було б віднести до металевого Ti. Про утворення окису на поверхні титанової

фольги свідчить також зменшення енергетичного зсуву між піками дуплету спектру основного рівня Ti 2p_{3/2} та Ti 2p_{1/2} – від 6.16 eV для Ti до 5.54 eV для TiO₂ [11].

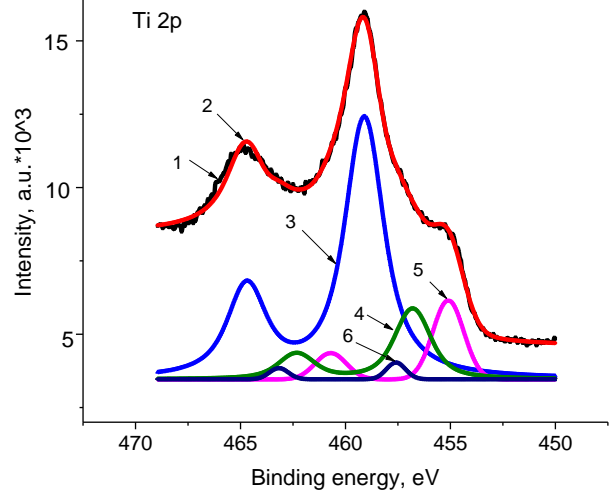


Рис. 4. РФС спектр основного рівня Ti 2p окисненої титанової фольги та результат розкладання його на компоненти: 1 – експериментальна крива; 2 – крива – результат фітінгу; 3 – компонента, яка відповідає TiO₂; 4 - компонента, яка відповідає TiO або TiN_{0.09}O_{0.74}; 5 - компонента, яка відповідає Ti₂O₃; 6 - компонента, яка відповідає Ti₂O або TiN.

Результати розкладання рентгенофотоелектронного спектру основного рівня Ti 2p на компоненти наведено на рис. 4 та в таблиці 1. Пік основного рівня Ti 2p лежить в межах значень енергії зв'язку від 455.1 eV до 459.1 eV і не містить компонент, які б відповідали чистому (металевому) титану (табл. 1). Бачимо, що спосіб окислення титанової фольги, використаний нами, дозволяє одержати шар оксиду, який на 70 % складається з діоксиду титану.

Таблиця 1
Результати розкладання на компоненти піків основних рівнів Ti 2p, O 1s, N 1s, C 1s (не показані на графіках) після окиснення

Element	№	Chemical bonding	Energy eV	Area%
O 1s	2	TiO ₂	530.8	
N 1s	3	TiN	397.1	
N 1s	4	TiN	397.1	
C 1s	1	C	284.8	
C 1s	2	TiC	282	
Ti 2p _{3/2}	3	TiO ₂	459.1	70.43
Ti 2p _{3/2}	5	TiO or TiN _{0.09} O _{0.74}	455.1	12.02
Ti 2p _{3/2}	4	Ti ₂ O ₃	456.8	15.96
Ti 2p _{3/2}	6	Ti ₂ O or TiN	457.6	1.59

Отже, ми отримали шар TiO_x товщиною приблизно 27 \AA (табл. 2). Товщина окису була вирахована за зменшенням інтенсивності піку $Ti 2p$ з використанням формули (1). Залежність товщини оксиду титану на поверхні титанової фольги від умов окиснення наведено у таблиці 2.

Таблиця 2
Залежність товщини TiO_2 від умов очищення поверхні

Умови окиснення	650K 10m 20m O_2	20m RT Ar	60m Ar	30m O_2	30m O_2	60m O_2
Товщина $D_{ox}, \text{ \AA}$	1,09	3,99	4,59	11,30	15,03	26,95

В. Осадження аденіну.

За зменшенням інтенсивності піку основного рівня $Ti 2p_{3/2}$ з використанням формул (1) і (2) була визначена товщина осажденного на поверхню TiO_x аденіну $d=8.96 \text{ \AA}$ (табл.3).

Аденін має молекулярний об'єм 0.2 м^3 , що дорівнює об'єму куба зі стороною 0.6 нм . На деяких поверхнях аденін утворює прямокутні ґратки розміром приблизно $2.2 \text{ нм} \times 1 \text{ нм}$, коли площина молекули орієнтована паралельно площині поверхні, з 3-ма молекулами в елементарній комірниці (в деяких моделях з 4-ма) [12].

Таблиця 3
Залежність товщини плівки аденіну від температури

Температура C°	25	50	75	100	125	150	175	200	250
Товщина аденіну, \AA	8,95	3,12	2,84	2,42	2,12	1,89	1,64	1,63	1,61

Таким чином, середня товщина моношару (ML) аденіну становить 0.3 нм , і товщини плівки 0.89 нм відповідає 2.9 ML . Шар аденіну утворює повне покриття поверхні – так зване ефективне покриття.

Після осадження аденіну на поверхню TiO_x вимірювалися РФС спектри основних рівнів $C 1s$ та $N 1s$. Для кращого розуміння механізму адсорбції аденіну поверхню оксиду титану ми дослідили

також хімічну стабільність покриття при нагріванні до різних температур (рис. 5, 6).

Ван-дер-ваальсові взаємодії стають все більш значимими із збільшенням товщини покриття поверхні, й утворюють невисокий енергетичний бар'єр, який може бути легко подоланий навіть при кімнатній температурі (табл. 3).

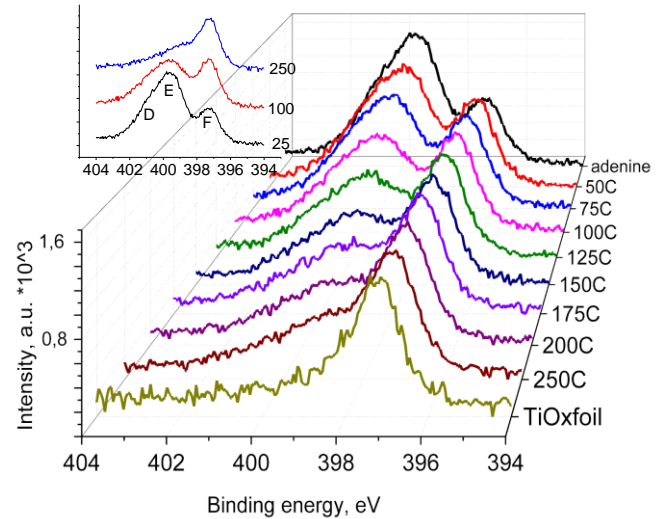


Рис. 5. РФ спектри основного рівня $N 1s$ плівки аденіну на поверхні TiO_x в залежності від температури нагріву.

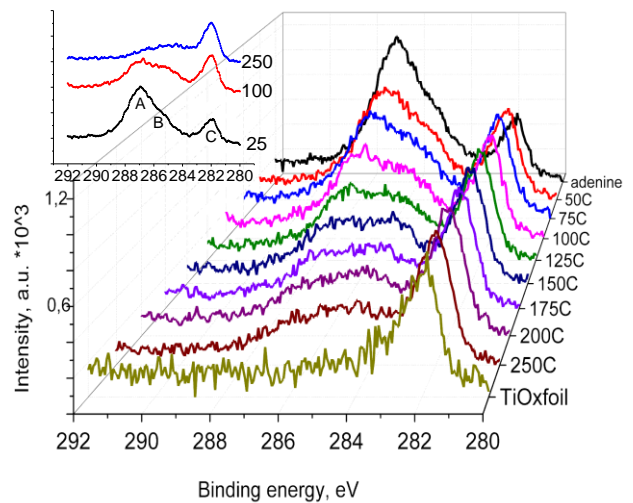


Рис. 6. РФ спектри основного рівня $C 1s$ плівки аденіну на поверхні TiO_x в залежності від температури нагріву.

Деяко асиметричний пік основного рівня $N 1s$ аденіну (рис.5) утворюється накладанням двох піків - основного з центром при $E_{зв}=399.4 \text{ eV}$ та бічного при $E_{зв}=400.8 \text{ eV}$, які можуть бути віднесені до азоту з ненасиченими хімічними зв'язками ($-N=$), і ($NH+NH_2$) відповідно. Характеристики компонент піку $N 1s$ наведені в таблиці 4. Відношення цих компонент

становить $N_{399,4}/N_{400,8}=1.60\pm 0.09$, що добре узгоджується з хімічною формулою аденіну $C_5H_5N_5$, для якої $(-N=)/(NH+NH_2)=1.5$ [13].

Деяке відхилення відношення компонент від очікуваного 1.5 у нашому випадку можна пояснити взаємодією деяких молекул з поверхнею TiO_x через атом азоту групи NH_2 . Така взаємодія може спричинювати зменшення значення енергії зв'язку, так само, як і утворення нітриду металу. У будь-якому випадку, ці значення підтверджують, що молекула аденіну адсорбується поверхнею цілком [13]. Пік основного рівня N 1s поступово зміщується в бік нижчих енергій на $\Delta E_{зв}=0.7-0.2$ eV після відпалу при $T>100-150^\circ C$ (рис.5).

Пік основного рівня C 1s плівки аденіну (рис.6) містить такі ж дві компоненти, що і пік C 1s підкладки TiO_x , з енергіями зв'язку 285.3 eV та 287 eV, які можна віднести до карбону в CC/CH групах і карбону в CN-зв'язках кілець аденіну відповідно. Для плівки аденіну товщиною 2.9 ML пік основного рівня C 1s поступово зміщується в бік нижчих значень енергії зв'язку на 0.8-0.3 eV після відпалу при $T>100-150^\circ C$ (табл. 2). Таке зміщення піку пов'язане зі зміною в екрануванні для тонкого молекулярного покриття [4]. Компонента піку при $E_{зв}=284.5$ eV свідчить про наявність на досліджуваній поверхні вуглецю, який не зв'язаний з молекулою аденіну [13]. Проте можна ідентифікувати і відрізнити карбон від забруднення і карбон з молекули аденіну незалежно один від одного, так як їм відповідають різні енергії зв'язку, які зведені в таблицю 4 для різних вуглецевих функціональних груп: CC/CH-груп, забруднення поверхні TiO_x та карбон у CN-зв'язках кілець аденіну відповідно.

Після термічного відпалу при $250^\circ C$ на поверхні оксиду титану спостерігалися тільки окремі залишкові молекули аденіну. Про це свідчать РФ спектри основних рівнів карбону C 1s та нітрогену N 1s та зображення поверхні зразка, одержане за допомогою атомно-силового мікроскопа – (рис.5; 6 та 7).

ВИСНОВКИ

Розроблена методика одержання окису титану на поверхні полікристалічного Ti. Методом термічного випаровування у вакуумі одержана плівка аденіну на поверхні TiO_x . Рентгенофотоелектронні дослідження впливу нагрівання на структурні характеристики плівки аденіну на поверхні TiO_x показали, що товщина аденіну

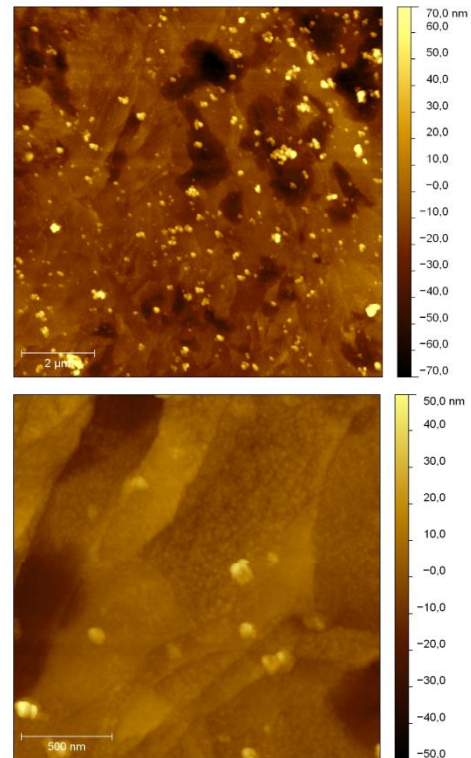


Рис.7. Зображення поверхні аденіну на підкладці TiO_x , після нагрівання до $250^\circ C$, одержане за допомогою атомно-силового мікроскопа.

Таблиця 4

Товщина плівки аденіну на TiO_x в залежності від температури та енергії зв'язку компонент піків C 1s і N 1s

	25 ⁰ C	100 ⁰ C	250 ⁰ C
Товщина шару аденіну (Å)			
>1ML	8.94	2.42	1.61
Енергія зв'язку (eV)			
C 1s	285.3(A)	285.3(A)	284.5
	287(B)	287(B)	286.7
	282(C)TiC	282(C)TiC	282(C)TiC
N 1s	399.4(D)	399.4(D)	398.7
	400.8(E)	400.8(E)	400.6
	397.1(F)TiN	397.1(F)TiN	397.1(F)TiN

при відпалі зменшується, молекули верхніх шарів плівки легко відриваються і відлітають, тобто між молекулами аденіну діють слабкі (Ван-дер-ваальсові) сили.

Після відпалу при високих температурах (200°C та 250°C) ми бачимо присутність на підкладці деякої малої кількості аденіну, про що свідчать як спектри основних рівнів C 1s та N 1s, так і

атомно-силове зображення поверхні досліджуваної структури після термообробки при 250°C. Отже, деяка кількість молекул аденіну адсорбується поверхнею TiO_x, між одиничними молекулами аденіну та підкладкою TiO_x утворюються хімічні зв'язки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Schmidt, M., Steinemann S. G. (1991), "XPS studies of aminoacids adsorbed on titanium dioxide surfaces", *Fresenius J. Anal. Chem.*, No 341, pp. 412-415.
2. Kundu, J., Neumann, O., Janesko, B.G., Zhang, D., Lal, S., Scuseria, A.B.G.E., Halas, N.J. (2009) "Adenine and adenosine monophosphate (AMP) gold binding interactions studied by surface-enhanced raman and infrared spectroscopies" *J. Phys. Chem. C* No 113(32), pp. 14390-14397.
3. Papadopoulou, E.; Bell, S. E. J. (2010) "Structure of Adenine on Metal Nanoparticles: pH Equilibria and Formation of Ag⁺ Complexes Detected by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy." *J. Phys. Chem.* No 114, pp. 22644–22651.
4. Tsud, N., Bercha, S., Ševčíková, K., Acres, R. G., Prince K. C., Matolín, V. (2015), "Adenine adlayers on Cu(111): XPS and NEXAFS study", *J. Chem. Phys.*, No143, pp. 174704.
5. Lausmaa, J. (1991), "Surface oxides on titanium: preparation, characterization and biomaterial applications" *Appl. Surf Sci.* No 45, pp. 189-200.
6. Axelsson, S. (2012) "Surface Characterization of Titanium Powders with X ray Photoelectron Spectroscopy" Diploma work, Gothenburg, 64 p.
7. Feng, B., Chen, J.Y., Qi, S.K., He, L., Zhao, J.Z., Zhang, X.D. (2002), "Characterization of surface oxide films on titanium and bioactivity", *Journal of Materials Science*, No 13, pp. 457-464.
8. Lütjering, G., Williams, J.C., Gysler, A. (2000), "Microstructure and mechanical properties of titanium alloys", *Microstructure and properties of materials: volume 2*, World Scientific Publishing, Singapore, pp. 296-321.
9. Schutz, R.W. (2005), "Corrosion of titanium and titanium alloys", *ASM Handbook: volume 13B*, ASM International, Ohio, pp. 252-299.
10. Kofstad, P., Andersson, P.B., Krudtaa, O.J. (1960), "Oxidation of titanium in the temperature range 800-1200 C", *Journal of the less-common metals*, No 3, pp. 89-97.
11. Lumsden, J.B. (1986) "X-Ray Photoelectron Spectroscopy. ASM Handbook: volume 10: Materials Characterizations", ASM International, Ohio, pp. 568-580.
12. Plekan, O., Feyer, V., Šutara, F., Skála, T., Švec, M., Cháb, V., Matolín, V., Prince, K. C. (2007), "The adsorption of adenine on mineral surfaces: Iron pyrite and silicon dioxide", *Science*, No 601, pp 1973–1980.
13. Furukawaa, M., Yamada, T., Katano, S., Kawai, M., Ogasawara, H., Nilsson, A. (2007) "Geometrical characterization of adenine and guanine on Cu (110) by NEXAFS, XPS, and DFT calculation" *Surface Science* No 601 pp. 5433–5440.

Стаття надійшла до редакції 02.06.2016 р.

А. Барта¹, Н. Попович¹, А. Попович¹, Н. Цуд², Т. Духон², К. Велтруска², С. Берча², И. Халахан², З. Гажова³, В. Матолин², В. Ризак¹

¹ Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, 88000 Ужгород, Украина

² Кафедра физики поверхности и плазмы Карлового университета в Праге, В Голешовичках, 2, 18000 Прага 8, Чешская Республика

³ Отделение биофизики, Институт экспериментальной физики Академии наук Словакии, ул. Ватсонова, 47, 04001 Кошице, Словацкая Республика

РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК АДЕНИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ТИТАНА

Разработана методика получения оксида TiO_x на поверхности поликристаллического титана. Методом термического напыления в вакууме получено пленку аденина на поверхности TiO_x . Методом рентгенофотополэлектронной спектроскопии (РФС) исследовалось влияние термического отжига при температурах от 50°C до 250°C на структуру аденин/оксид титана.

Ключевые слова: аденин, оксид титана, адсорбция, поверхность, РФС.

PACS 87.14.gk, 87.64.kd, 81.65.Cf, 81.65.Mq

A. Barta¹, N. Popovych¹, A. Popovych¹, N. Tsud², T. Duchon²,
K. Veltruska², S. Bercha², I. Khalakhan², Z. Gazova³, V. Matolin²,
V. Rizak¹

¹ Uzhhorod National University, Pidhirna st., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine

² Department of Surface and Plasma Science, Charles University in Prague, V Holešovicích 2, 18000 Prague 8, Czech Republic

³ Department of Biophysics, Institute of Experimental Physics SAV, Watsonova 47, 04001 Košice, Slovakia
e-mail: thebartabela@gmail.com

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF ADENINE THIN FILM ON TITANIUM OXIDE SURFACES

Purpose. Recent studies have demonstrated that nano- TiO_2 induces DNA damage and increase the risk of cancer and the mechanism might relate to oxidative stress. To our knowledge, no detailed spectroscopic study is reported on adenine/ TiO_x system. Therefore the aim of this work is study of the adenine biomolecules interaction with the polycrystalline TiO_x surface by X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Methods. TiO_x surface was obtained by thermal oxidation the cleaned Ti foil at the $T=650$ K, oxygen pressure 1×10^{-7} torr during (30+30+60) min. The thermal evaporation of adenine at 110°C took place in the preparation chamber (pressure 1×10^{-7} torr). *Al K α* radiation (1486.6 eV) was used to measure the XPS core levels spectra of O1s, C1s, N1s and Ti 2p_{3/2} with total resolution of 1 eV. Curve fitting was performed after a Shirley background subtraction by a Lorentzian–Gaussian method.

Results. TiO_x layer ($d=30$ Å) on the titanium foil surface were obtained. The adenine thin film ($d=9$ Å) on the surface of titanium oxide were obtained by thermal deposition in vacuum. Analysis of the measured XPS spectra shows that the Ti 2p core level spectra after oxidation consist many components that can be associated with oxides TiO_2 , TiO, Ti_2O_3 and titanium

nitride and/or titanium carbide. N 1s core level spectra of adenine film consist the two components (399.4 eV and 400.8 eV), which can be attributed to nitrogen with unsaturated chemical bonds (-N =) and (NH + NH₂), respectively. C 1s core level spectra of adenine film contains two components with 285.3eV and 287 eV binding energies, which can be attributed to carbon in the CC/CH groups and a CN-carbon bonds of the adenine rings respectively. After heating in vacuum at T=50, 75, 100, 125, 150 and 200°C thickness of the adenine film decreases. As seen from the XPS spectra and AFM images after annealing at T = 250 C on the surface TiO_x remain only single molecules of adenine.

Conclusions. The method of obtaining titanium oxide on the polycrystalline Ti foil been developed. An adenine thin film on the titanium oxide surface has been obtained by thermal evaporation in vacuum. XPS investigation of influence of thermal treatment on structural characteristic of adenine thin film showed that thickness of adenine thin film decreases at annealing. At the same time after annealing at high temperatures (250°C), we see the presence of small amount of adenine, as evidenced the C 1s and N 1s core level spectra and AFM images of studied surface structure.

Keywords: Adenine, titanium oxide, adsorption, surface, XPS

PACS NUMBER: 87.14.gk, 87.64.kd, 81.65.Cf, 81.65.Mq

REFERENCES

1. Schmidt, M., Steinemann S. G. (1991), "XPS studies of aminoacids adsorbed on titanium dioxide surfaces", *Fresenius J Anal Chem*, No 341, pp. 412-415.
2. Kundu, J., Neumann, O., Janesko, B.G., Zhang, D., Lal, S., Scuseria, A.B.G.E., Halas, N.J. (2009) "Adenine and adenosine monophosphate (AMP) gold binding interactions studied by surface-enhanced raman and infrared spectroscopies" *J. Phys. Chem. C* No113 (32), pp. 14390-14397.
3. Papadopoulou, E.; Bell, S. E. J. (2010) "Structure of Adenine on Metal Nanoparticles: pH Equilibria and Formation of Ag⁺ Complexes Detected by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy." *J. Phys. Chem.* No 114, pp. 22644–22651.
4. Tsud, N., Bercha, S., Ševčíková, K., Acres, R. G., Prince K. C., Matolín, V. (2015), "Adenine adlayers on Cu (111): XPS and NEXAFS study", *J. Chem. Phys.*, No143, pp. 174704.
5. Lausmaa, J. (1991), "Surface oxides on titanium: preparation, characterization and biomaterial applications" *Appl. Surf Sci.* No 45, pp. 189-200.
6. Axelsson, S. (2012) "Surface Characterization of Titanium Powders with X ray Photoelectron Spectroscopy" Diploma work, Gothenburg, 64 p.
7. Feng, B., Chen, J.Y., Qi, S.K., He, L., Zhao, J.Z., Zhang, X.D. (2002), "Characterization of surface oxide films on titanium and bioactivity", *Journal of Materials Science*, No 13, pp. 457-464.
8. Lütjering, G., Williams, J.C., Gysler, A. (2000), "Microstructure and mechanical properties of titanium alloys", *Microstructure and properties of materials: volume 2*, World Scientific Publishing, Singapore, pp. 296-321.
9. Schutz, R.W. (2005), "Corrosion of titanium and titanium alloys", *ASM Handbook: volume 13B*, ASM International, Ohio, pp. 252-299.
10. Kofstad, P., Andersson, P.B., Krudtaa, O.J. (1960), "Oxidation of titanium in the temperature range 800-1200C", *Journal of the less-common metals*, No 3, pp. 89-97.
11. Lumsden, J.B. (1986) "X-Ray Photoelectron Spectroscopy. ASM Handbook: volume 10: Materials Characterizations", ASM International, Ohio, pp. 568-580.
12. Plekan, O., Feyer, V., Šutara, F., Skála, T., Švec, M., Cháb, V., Matolín, V., Prince, K. C. (2007), "The adsorption of adenine on mineral surfaces: Iron pyrite and silicon dioxide", *Science*, No 601, pp 1973–1980.
13. Furukawaa, M., Yamada, T., Katano, S., Kawai, M., Ogasawara, H., Nilsson, A. (2007) "Geometrical characterization of adenine and guanine on Cu (110) by NEXAFS, XPS, and DFT calculation" *Surface Science* No 601 pp. 5433–5440.