

УДК 537.533

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ПО РЕНТГЕНОВСКИМ ФОТОЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ С 1s МЕТОДОМ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ

© 2021 г. В. Г. Бешенков^{a, *}, С. М. Пестов^b

^aИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^bРТУ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119571 Россия

*e-mail: besh@iptm.ru

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.

После доработки 11.04.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Для интерпретации изменений, возникающих в рентгеновских фотоэлектронных спектрах С 1s при модификации поверхности полиэфирэфиркетона, предложен метод главных компонент в двойственной постановке. Совместное отображение спектров и их спектральных интенсивностей на двойственных графиках использовалось при построении модели пиковой структуры спектров С 1s для их последующего разложения на составляющие. Показано, что при обработке поверхности полиэфирэфиркетона пучками ионных и нейтральных кластеров атомов аргона в спектрах С 1s появляются пики 288.3 и 285.5 эВ, характеризующие наличие карбоксильных функциональных групп и алифатического углерода в модифицированном приповерхностном слое.

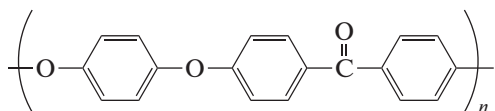
Ключевые слова: поверхность, полиэфирэфиркетон, модификация поверхности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, метод главных компонент, двойственные графики, биплоты.

DOI: 10.31857/S1028096021010052

ВВЕДЕНИЕ

Полиэфиркетоны – ароматические полимеры, состоящие из фениленовых циклов, карбонильных групп и мостиковых простых эфирных групп. Применяются в медицине для изготовления: оборудования, требующего периодической стерилизации; инструментов или крепежных элементов, находящихся под воздействием рентгеновского излучения; медицинских имплантов с уникальными свойствами.

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК):



является биосовместимым, схожим по эластичности с костью, рентгенопрозрачным, но инертным пластиком и поэтому он плохо интегрируется в организм человека. В настоящее время усилия направлены на повышение биологической активности ПЭЭК путем модификации его поверхности пучками ускоренных ионов или нейтральных атомов [1–10].

Обработка поверхности ПЭЭК кластерным пучком ускоренных нейтральных атомов аргона считается самой перспективной в настоящее время вследствие формирования на поверхности тонкого (порядка 3–5 нм) модифицированного слоя пластика [4, 6]. За пределами приповерхностного слоя пластик остается неповрежденным. В пределах модифицированного слоя и его границы с неповрежденным ПЭЭК разрушения образца не происходит.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ-спектры) С 1s и О 1s с расшифровкой их составляющих (химических состояний элементов) для необработанного ПЭЭК хорошо известны [6–10]. Отмечается рост отношения интенсивностей О/С после обработки, сами спектры С 1s и О 1s заметно изменяются. Составляющие в спектрах обработанного ПЭЭК в виде отдельных пиков могут быть выделены так же, как и для исходного необработанного ПЭЭК. Представлены литературные данные по относительным интенсивностям отдельных пиков для исходной (контрольной) и обработанной поверхности ПЭЭК [6–10]. Декларируется рост числа карбоксильных и гид-

роксильных функциональных групп при обработке поверхности ПЭЭК.

Пик сателлита “встряски” при больших энергиях связи относительно основного пика $C 1s$ обусловлен наличием перехода в электронной подсистеме $\pi-\pi^*$ ароматического кольца [8]. В сравнении с необработанной поверхностью ПЭЭК интенсивность сателлита “встряски” заметно падает после обработки, что, по-видимому, связано с разрывом ароматического кольца [6–10]. Уменьшение интенсивности сателлита “встряски” очевидно сопровождается уменьшением интенсивности основного пика $C 1s$.

Таким образом, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия позволяет проводить количественные оценки относительного содержания различных химических состояний кислорода и углерода, тем самым полностью характеризуя процесс модификации полимера. Возможность регистрации спектров под различными углами выхода (относительно поверхности пластика) позволяет оценить толщину нарушенного слоя.

Цель настоящего исследования состояла в построении модели пиковой структуры РФЭ-спектров $C 1s$ модифицированной поверхности ПЭЭК. Необходимо было определить число новых пиков и их энергетическое положение в условиях заметного перекрытия этих пиков с уже имеющимися, в том числе для пиков малой интенсивности. Использование программного обеспечения, которым оснащены спектрометры для подгонки совокупности лоренциан-гауссовых пиков к регистрируемому спектру, не представляется достаточно надежным, особенно при наличии фона вторичных электронов. Существует риск включения в модель ложных пиков с энергетическим положением, не имеющим отношения к реальности, или пропуска пиков, наблюдающихся в действительности. Для интерпретации изменений, возникающих в спектрах $C 1s$ при модификации поверхности ПЭЭК, в настоящей работе предложен метод главных компонент в двойственной постановке [11, 12]. Этот метод в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности ПЭЭК использован впервые.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Модельные РФЭ-спектры $C 1s$ ПЭЭК

На начальном этапе исследования численно моделировалась последовательность РФЭ-спектров $C 1s$, включающих как пики, характерные для необработанной поверхности ПЭЭК, так и новые пики, возникающие при модификации поверхности пластика, при наборе дозы облучения в течение 10 временных интервалов (10 мин). Интенсивность пиков необработанной поверхности равномерно убывала до значений, составляющих 0.5 от начальных, тогда как интенсивность новых пиков нарастала до значений, характерных для ко-

нечного состояния (рис. 1). Исключение составлял пик карбонильной группы, удвоивший свою интенсивность при обработке поверхности пластика.

В спектре $C 1s$ необработанной поверхности ПЭЭК отображаются отдельными пиками атомы углерода с энергиями связи 284.7 эВ (атом углерода ароматического кольца, пик $C1$ – основной, наиболее интенсивный пик), 286.3 эВ (атом углерода, соединенный с атомом кислорода эфирной мостиковой группы, пик $C2$), 287.1 эВ (атом углерода карбонильной группы, пик $C3$) [6]. Отображаются также сателлит “встряски” (291.6 эВ) [6] и фон неупруго рассеянных электронов, сопровождающий эмиссию фотоэлектронов, текущее значение которого пропорционально “накопленной” интенсивности в спектре со стороны меньших энергий связи [13].

При обработке поверхности пластика пики, соответствующие атомам углерода с энергиями связи 284.7 эВ (атом углерода ароматического кольца, пик $C1$) и 286.3 эВ (атом углерода, соединенный с атомом кислорода эфирной мостиковой группы, пик $C2$), уменьшают свою интенсивность, пик 287.1 эВ (атом углерода карбонильной группы, пик $C3$), наоборот, увеличивает свою интенсивность, появляются новые пики с энергиями связи 285.5 эВ ($C7$) и 288.4 эВ ($C8$) [6]. Сателлит “встряски” (291.6 эВ) уменьшает свою интенсивность пропорционально пикам $C1, C2$ (рис. 1).

Заметим, что новый пик $C7$ визуально не проявлен в спектре $C 1s$ (в отличие от пика $C8$). Необходимость включения этого пика ($C7$) в процедуру подгонки лоренциан-гауссовых кривых к экспериментальным данным не очевидна [6]. Так, пик в этом месте спектра может быть индуцирован погрешностью вычитания фона. Действительно, различие результатов, используемых на практике линейного вычитания фона и вычитания фона методом Ширли, здесь значительно [13].

Первым в последовательности модельных спектров $C 1s$ располагается спектр необработанной поверхности (нулевое время обработки), второй – при обработке в течение 1 мин, последний спектр соответствует максимальному времени обработки 10 мин. Из последовательности спектров была сформирована матрица данных, состоящая из 11 упорядоченных столбцов-спектров по 150 строк-интенсивностей в каждом.

Методы исследования

Рассматривается представление спектров, измеренных на поверхности материала, в виде точек в многомерных векторных пространствах. Следуя методу главных компонент [11, 12], в качестве координат точек-спектров принимаются значения элементов первых двух столбцов h_{ij} ($i = 1, \dots, l, j = 1, 2$) матрицы H собственных векторов, полученных при диагонализации ковариационной $l \times l$ матрицы $S = Y^T Y$ (здесь $Y - n \times l$ мат-

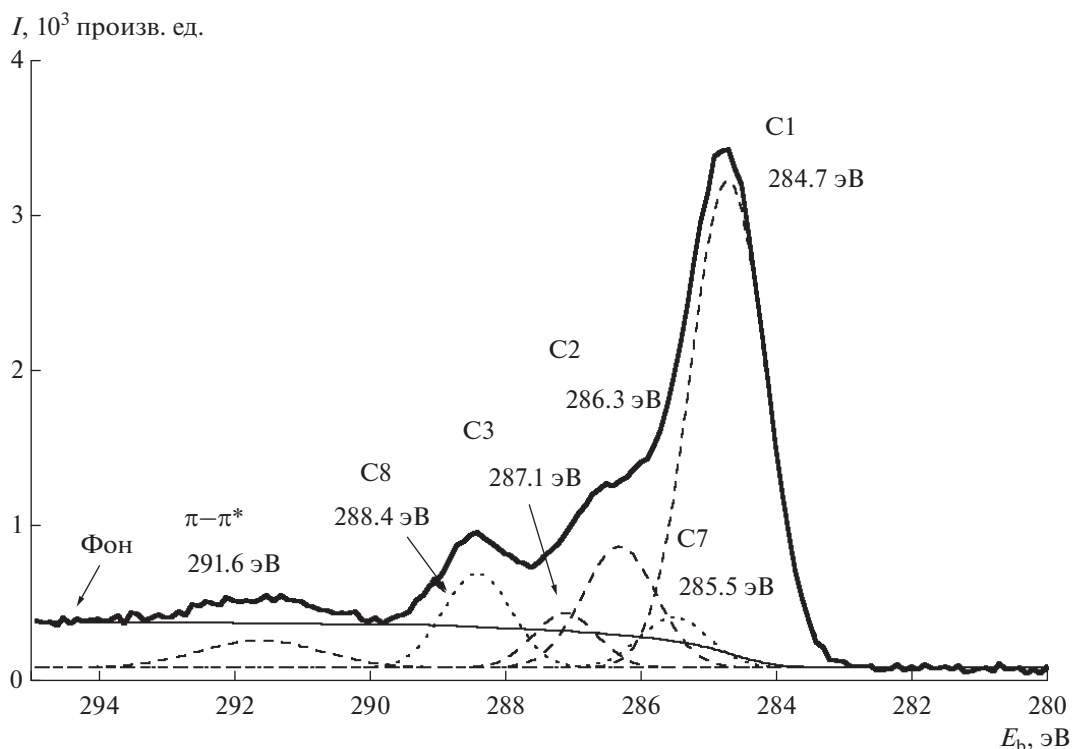


Рис. 1. Модельный спектр C 1s для обработанной поверхности ПЭЭК.

рица данных, составленная из исходных спектров u , и $n > l$, n – число интенсивностей в спектре, l – число спектров в наборе, T – обозначает операцию транспонирования матриц). Если двух измерений недостаточно, то добавляется еще одна плоскость (h_{ij} , $i = 1, \dots, l$, $j = 1, 3$), ортогональная предыдущей, и так далее.

В настоящей работе метод главных компонент адаптирован к потребностям рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для РФЭ-спектров рассматриваются также главные компоненты [11, 12], а именно первые столбцы матрицы $R = YH$, нормированные на соответствующие им собственные числа ковариационной матрицы.

Таким образом, метод главных компонент используется в двойственной постановке [12]. Далее проводится совместное построение элементов первых k столбцов матриц R и H на одном графике (так называемые двойственные графики). Получаемые картины точек допускают, как правило, содержательную интерпретацию. Число k определяется размерностью векторного пространства (количеством используемых в анализе главных компонент). Значение k можно найти, например, из спектра собственных чисел ковариационной матрицы S [11].

Двойственные графики (биploty) строятся, чтобы представить наряду со спектрами, как в обычном методе главных компонент, также и спектральные интенсивности в том же самом

пространстве, соответствующим образом сбалансировав оба представления. Если (мысленно) соединить точки первого представления, соответствующие отдельным спектрам, с началом координат, то можно видеть (рис. 2), что часть точек второго представления, отображающих спектральные интенсивности (по всем спектрам в целом), будет располагаться вблизи определенных векторов (и далеко от начала координат), которым отвечают характерные особенности геометрической конфигурации точек-спектров (кластеры, сгущения точек, тренды). Такие спектральные интенсивности имеют большие положительные значения нагрузок по соответствующему вектору-спектру. Чтобы разместить спектры и спектральные интенсивности на одном рисунке, главные компоненты нужно домножить на квадратные корни соответствующих им собственных значений [12].

Результаты исследования модельных РФЭ-спектров C 1s ПЭЭК

Размерность пространства главных компонент k для модельного набора спектров C 1s очевидно равна двум. Первая и вторая главные компоненты являются линейными комбинациями как исходных пиков, уменьшающих свою интенсивность, так и новых пиков, увеличивающих свою интенсивность при обработке поверхности пластика. Фоно-

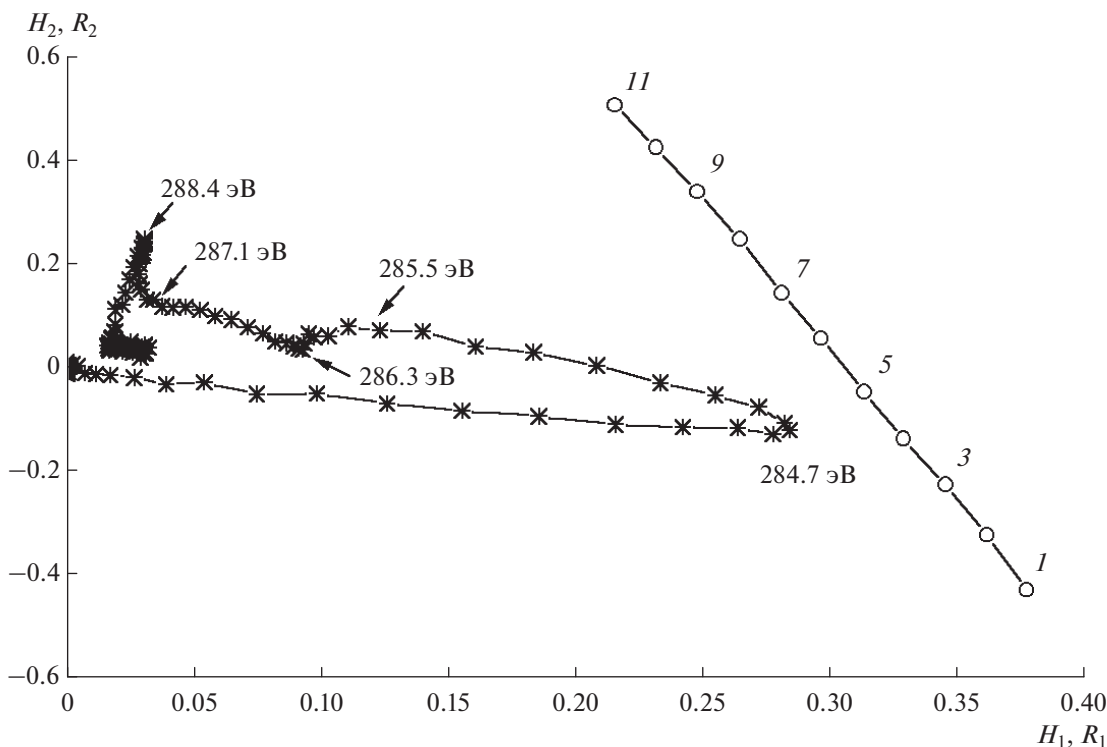


Рис. 2. Двойственный график, представляющий модельные спектры $C 1s$ и их спектральные интенсивности в пространстве первой и второй главных компонент. Указаны энергии связи и номера спектров.

вые составляющие перераспределяются между этими компонентами.

Наблюдаемое на двойственном графике (рис. 2) перемещение точек-спектров по мере роста времени обработки от 1-й к 11-й обусловлено постепенной сменой вклада исходных особенностей вблизи 284.7, 286.3 и 287.1 эВ на совокупный вклад новых особенностей в районе 285.5 и 288.4 эВ. Это “разнонаправленные” особенности – вниз и вверх рисунка. Энергии связи (отмечены стрелками) в отображаемых спектральных интенсивностях точно характеризуют положение максимумов пиков в модельных спектрах. Заметим, что бесструктурный фон неупруго рассеянных электронов не повышает размерность пространства и не влияет на энергетическое положение указанных особенностей.

При исключении спектров 2–10 из рассмотрения (присутствуют спектры только начального и конечного состояний) наблюдаемая картина распределения спектральных интенсивностей сохраняет свой вид, становясь лишь более зашумленной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ АНАЛИЗ

Экспериментальные РФЭ-спектры $C 1s$ были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре РНИ 5500 VersaProbe II, используя монохроматизированное рентгеновское AlK_{α} -излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ). Обработка поверхности

ПЭЭК осуществлялась пучками как однозарядных ионных кластеров атомов аргона, так и нейтральных кластеров. В первом случае кластеры создавались аргоновой кластерной ионной пушкой модели $Ar_{2500}^{+} GCIB$ в предварительной камере спектрометра, во втором – в специальной экспериментальной установке [6]. Кластеры состояли из 2500 атомов аргона и имели энергию 20 кэВ. Обработанные поверхности ПЭЭК в течение суток подвергались экспозиции на воздухе. Спектры $C 1s$ необработанной (1) и обработанной (2–5) поверхности ПЭЭК (обработка ионным кластерным пучком в течение 10, 30, 60 мин и пучком нейтральных кластеров) вследствие зарядки поверхности различались по энергетическому положению основного пика, которое составляло 283.0, 283.6, 283.2, 283.2, 283.2 эВ соответственно, а также имели различную амплитуду. После всех видов обработки наблюдалось уменьшение интенсивности сателлита “встряски” 291.6 эВ.

Наиболее интенсивному пику в спектре $C 1s$ поверхности ПЭЭК до обработки было присвоено значение энергии связи 284.7 эВ. Далее спектры необработанной и обработанной поверхности ПЭЭК были совмещены друг с другом по правому краю со стороны меньших энергий связи (рис. 3). Таким образом, основной пик в спектре $C 1s$ поверхности ПЭЭК до обработки и при малом времени обработки (10 мин) получил значение 284.7 эВ в максимуме, но после обработки 30

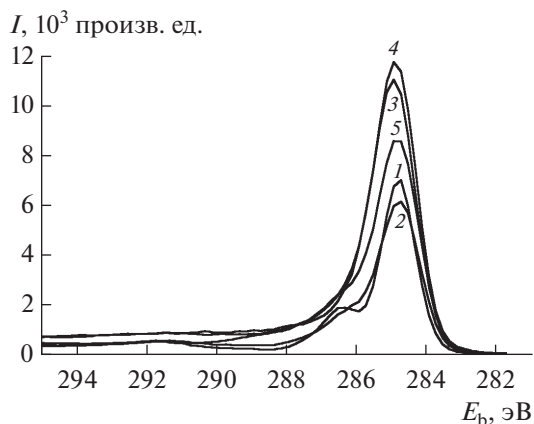


Рис. 3. Спектры C 1s для необработанной (1), обработанной ионным кластерным пучком атомов аргона (2–4) и нейтральным кластерным пучком атомов аргона (5) поверхности ПЭЭК.

и 60 мин оказался сдвинут на 0.2 эВ в сторону больших энергий связи. Можно предположить, что сдвиг спектров, соответствующих большому времени обработки 30 и 60 мин, связан с ростом интенсивности нового пика (С7), расположенного вблизи пика 284.7 эВ (С1) при больших энергиях связи.

Представленный на рис. 4 для экспериментальных спектров 1–5 двойственный график сохраняет особенности двойственного графика, соответствующего модельным спектрам 1–11, с учетом инверсии “верх–низ” (возникает при реализации программы диагонализации ковариационных матриц). Энергетическое положение особенностей на обоих графиках совпадает в пределах шага сканирования 0.2 эВ, с которым велась запись спектров.

Выраженные особенности в картинах спектральных интенсивностей соответствуют: для необработанной поверхности пластика – энергиям связи 284.7, 286.5, 291.7 эВ, т.е. соотносятся с пиками модели С1, С2 и спутником “встряски” $\pi-\pi^*$, для модифицированной – энергиям связи 285.5 и 288.3 эВ и пикам модели С7 и С8. Отсутствие особенности 287.1 эВ на двойственном графике вероятно связано с малой интенсивностью и незначительной изменчивостью соответствующего ей пика (пик С3, см. рис. 1). Поскольку пик с энергией связи 287.1 эВ присутствует в спектрах необработанного пластика [6], то этот пик и после обработки должен учитываться при разложении спектров C 1s на составляющие, которое осуществляется путем подгонки лоренциан-гауссовых кривых к наблюдаемым спектрам.

На рис. 5 представлены разложения РФЭ-спектров C 1s на составляющие для исходной и обработанной ионным кластерным пучком поверхности ПЭЭК. Исходное состояние поверхности представлено пиками С1, С2, С3 и спутником “встряски” $\pi-\pi^*$. Состояние поверхности после

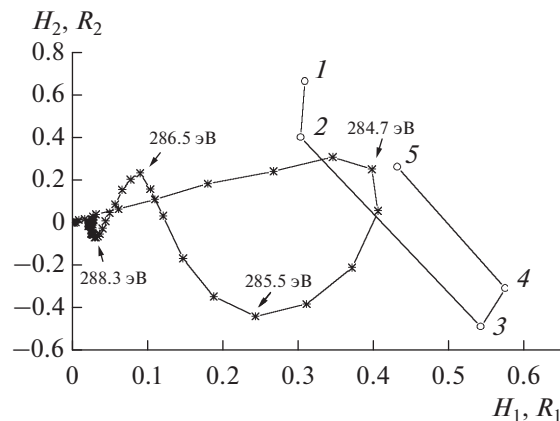


Рис. 4. Двойственный график, представляющий экспериментальные спектры C 1s и их спектральные интенсивности в пространстве первой и второй главных компонент. Указаны энергии связи и номера спектров.

30 мин обработки – пиками С1, С7 и совокупностью пиков С2, С3, С8. Из-за неоптимальной настройки процедуры вычитания фона для краевого участка спектра (при энергии связи большей 287.1 эВ) не удалось выделить пик С8 в значимом количестве. Однако, пик С8, как показывает двойственный график (рис. 4), несомненно присутствует в спектрах модифицированной поверхности пластика. Недостатки существующих методов разложения спектров на составляющие очевидны, они неоднократно отмечались в литературе [13–15].

Стоит отметить, что пик С7 с энергией связи 285.5 эВ рассматривался только в работе [6], тогда как в [7–9] этот пик был пропущен. Настоящее исследование подтверждает наличие пика 285.5 эВ, соотношенного в работе [6] с алифатическим углеродом, образующимся при разрыве ароматического кольца.

Рассматривая положение точек, которыми отображаются спектры 1–5 по отношению к началу координат, легко оценить степень модификации поверхности пластика (рис. 4). Видим, что обработка ПЭЭК нейтральным кластерным пучком является более щадящей по сравнению с обработкой ионным кластерным пучком в течение продолжительного времени 30 и 60 мин: на рис. 4 точка 5 расположена внутри сектора, ограниченного направлениями на 1–2 и 3–4 точки. Если принять положение точек 3 и 4 как соответствующее максимуму модификации поверхности пластика, то обработка нейтральными кластерами составляет примерно 40% максимально достигаемой в настоящей работе.

В завершение отметим устойчивость картины размещения спектральных интенсивностей и, напротив, высокую чувствительность положения спектров на двойственных графиках при неточном совмещении отдельных спектров. Из этого

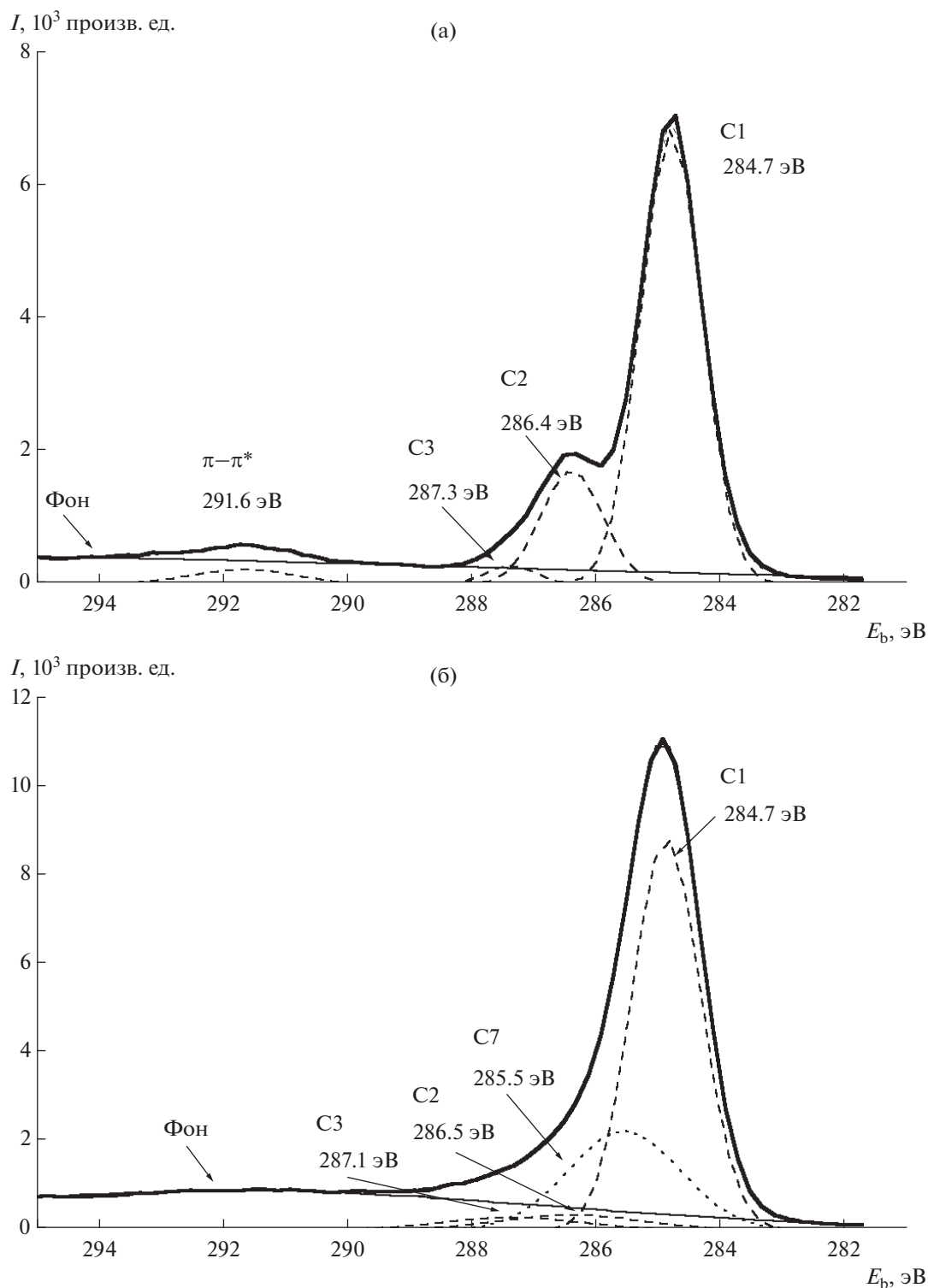


Рис. 5. Спектры C 1s для необработанной (а) и обработанной (б) поверхности ПЭК с разложением на составляющие.

наблюдения следует, что для оценивания степени модификации поверхности пластика необходимо уменьшать шаг сканирования при записи спектров, например, до 0.1 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые для интерпретации изменений в РФЭ-спектрах поверхности ПЭК предложен метод главных компонент в двойственной поста-

новке. Получены двойственные графики представления спектров и спектральных интенсивностей в виде точек в пространстве главных компонент. Дано подробное описание двойственных графиков, принципов их построения, характерных картин распределения точек. Выявленные в двойственных графиках особенности распределения спектральных интенсивностей, рассматриваемые одновременно со спектрами, использованы для построения модели пиковой структуры спектров при последующем их разложении на составляющие. Показано, что при обработке поверхности полиэфирэфиркетона пучками ионных и нейтральных кластеров атомов аргона в РФЭ-спектрах C 1s появляются пики 288.3 и 285.5 эВ, характеризующие наличие карбоксильных функциональных групп и алифатического углерода в модифицированном приповерхностном слое.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Министерством высшего образования и науки (идентификатор проекта: RFMEFI-57417X0136. Соглашение 14.574.21.0136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh S., Prakash C., Wang H. et al. // Eur. Polym. J. 2019. V. 118. P. 561. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.030>
2. Panayotov I.V., Orti V., Cuisinier F. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2016. V. 27. P. 118. <https://doi.org/10.1007/s10856-016-5731-4>
3. Kashirina A., Yao Y., Liu Y. et al. // Biomater. Sci. 2019. V. 7. Issue 10. P. 3961. <https://doi.org/10.1039/c9bm00664h>
4. Kurtz S.M., Devine J.N. // Biomaterials. 2007. V. 28. Issue 32. P. 4845. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.07.013>
5. Ma R., Tang T. // Int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. P. 5426. <https://doi.org/10.3390/ijms15045426>
6. Khoury J., Maxwell M., Cherian R.E. et al. // J. Biomed. Mater. Res. Part B. 2015. V. 105B. P. 534. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33570>
7. Jama C., Dessaux O., Goudmand P. et al. // Surf. Interface Anal. 1992. V. 18. P. 751.
8. Ha S., Hauert R., Ernst K. et al. // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 96. P. 293.
9. Ramsey W.S., Hertl W., Nowlan E.D. et al. // In Vitro. 1984. V. 20. P. 802.
10. Nakamura T., Nakamura H., Noguchi T. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. P. 740. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.003>
11. Malinowski E.R., Howery D.G. Factor Analysis in Chemistry. N.Y.: Wiley, 1980. 251 p.
12. Справочник по прикладной статистике. Т. 2 / Ред. Э. Лойд и др. М.: Финансы и статистика, 1990. 526 с.
13. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Д. Бриггс, М.П. Сих. М.: Мир, 1987. 600 с.
14. Лубенченко А.В., Батраков А.А., Шуркаева И.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 7. С. 64. <https://doi.org/10.7868/S0207352818070107>
15. Pylypenko S., Artyushkova K., Fulghum J.E. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 3204. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.006>

Determination of the Bonding State of the Modified Surface of Polyetheretherketone from C 1s XPS Spectra by Principal Component Analysis

V. G. Beshenkov^{1, *}, S. M. Pestov²

¹*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

²*MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119571 Russia*

*e-mail: besh@iptm.ru

To interpret the changes in the C 1s X-ray photoelectron spectra arising from the modification of the surface of polyetheretherketone, a method of principal component analysis in a dual formulation was proposed. The distribution of the spectral intensities, considered together with the spectra on dual graphs, were used to construct the model of the peak structure of the C 1s spectra for their subsequent decomposition into components. It was shown that after the treatment of the surface of polyetheretherketone with accelerated ion and neutral beams of argon atom clusters, the peaks of 288.3 and 285.5 eV appear in the C 1s spectra, which characterize the presence of carboxyl functional groups and aliphatic carbon in the modified surface layer.

Keywords: surface, polyetheretherketone, surface modification, X-ray photoelectron spectroscopy, principal component analysis, dual graphs, biplots.