

# СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ НАНЕСЕНИЯ ТИТАНОКСИДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

© 2020 г. Н. В. Захарова\*, К. Т. Аккулева, А. А. Малыгин

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия  
\*e-mail: Zakharova@lti-gti.ru*

Поступило в Редакцию 18 мая 2020 г.  
После доработки 24 мая 2020 г.  
Принято к печати 27 мая 2020 г.

С использованием метода молекулярного наслаивания попеременной обработкой парами тетрахлорида титана и воды нанесены титаноксидные покрытия на поверхность пластин из поликристаллического оксида алюминия. С применением электронной спектроскопии диффузного отражения показано, что при различной толщине нанопокрывтия образуются различающиеся по структуре поверхностные комплексы: искаженные октаэдрические (алюмотитанатные), с тетраэдрической координацией титана и полиэдры с анатазоподобным окружением центрального атома. В процессе синтеза изменяется морфология поверхности, и после 600 циклов наслаивания титаноксидное покрытие занимает всю поверхность исходной подложки.

**Ключевые слова:** нанопокрывтие, поликристаллический оксид алюминия, молекулярное наслаивание, электронная спектроскопия диффузного отражения, структура и морфология поверхности

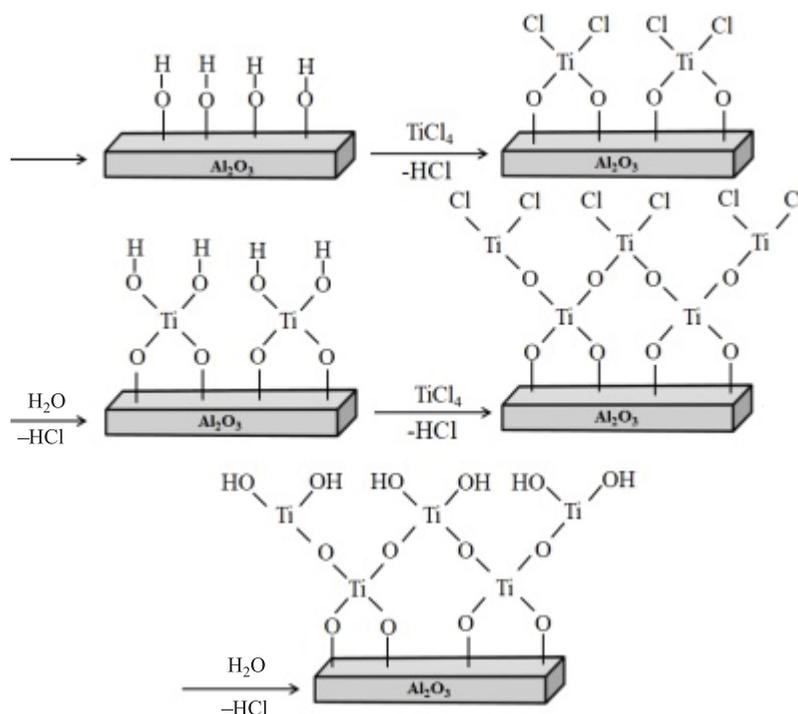
**DOI:** 10.31857/S0044460X20090139

Различные по кристаллической структуре и геометрической форме образцы оксида алюминия (пористые частицы, волокна, пластины, готовые изделия) находят широкое применение как сорбенты, носители в гетерогенном, в том числе мембранном катализе, наполнители композиционных материалов, матрицы в сенсорных устройствах и др. [1–3].

Одно из перспективных направлений регулирования свойств изделий на основе оксида алюминия – модифицирование его поверхности [3–6]. Для создания твердофазных материалов с новыми свойствами широко применяется химическая нанотехнология с использованием метода молекулярного наслаивания, позволяющего осуществлять химическую сборку поверхностных наноструктур строго заданного состава и строения [6–7]. К модификаторам широкого назначения относятся титаноксидные нанопокрывтия на по-

верхности различных твердофазных матриц [7–9]. Композиции, в основу которых заложены известные характеристики объемного диоксида титана (высокая диэлектрическая проницаемость, полупроводниковые, оптические, химические и др. свойства), используются для создания оболочковых пигментов и наполнителей, сорбентов, катализаторов, защитных и оптических покрытий, полупроводниковых структур, а также при разработке химических сенсоров резистивного типа [10–14]. Для оптимизации получения таких композиций важно выявить взаимосвязь между структурно-химическими, количественными, морфологическими характеристиками нанесенного покрытия и функциональными свойствами композита. Например, в анатазной модификации диоксид титана является активным катализатором дегидратации, в рутильной – катализатором дегидрирования, а при одновременном присутствии аморфной, ана-

Схема 1.



тазной и рутильной модификаций проявляет повышенную фотокаталитическую активность [15]. В газовой сенсорике  $\text{TiO}_2$  со структурой брукита имеет повышенную чувствительность к водороду по сравнению с диоксидом со структурой рутила [16]. Композит, полученный нанопокрывтием диоксидом титана поверхности пластин из поликристаллического оксида алюминия, используется в составе сенсоров на кислород [17, 18].

Нами изучены особенности структуры и морфологии титаноксидного слоя различной толщины, полученного методом молекулярного наслаивания на поверхности пластин из поликристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и исследована взаимосвязь его свойств с сенсорными характеристиками датчиков на кислород на основе таких композиций [17].

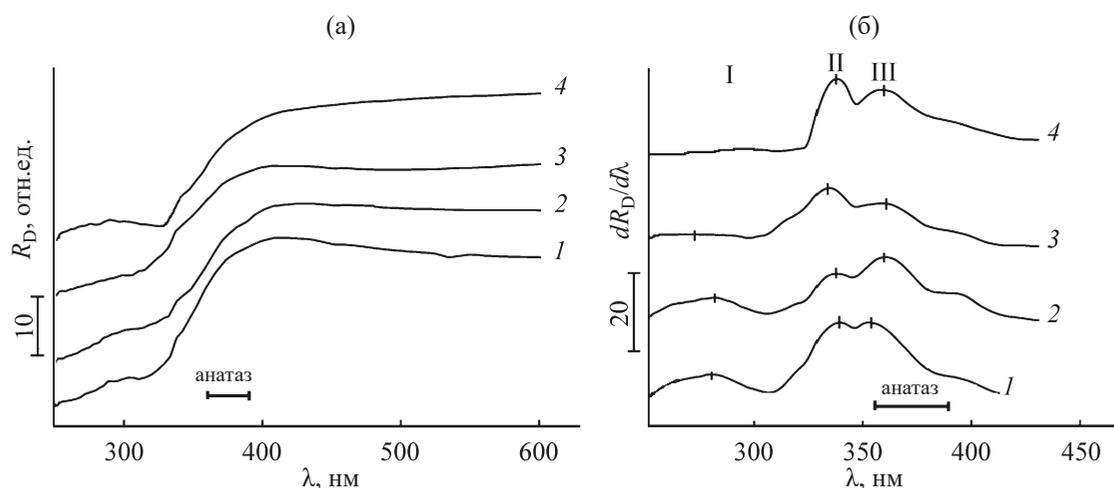
В качестве исходной подложки для синтеза. Результаты математической обработки электронных спектров (максимумы I, II, III) диффузного отражения образцов поликристаллического оксида алюминия с нанесенными слоями оксида титана (указано число циклов молекулярного наслаивания)

| Образец | I          |                | II         |                | III        |                |
|---------|------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|
|         | $E_0$ , эВ | $\lambda$ , нм | $E_0$ , эВ | $\lambda$ , нм | $E_0$ , эВ | $\lambda$ , нм |
| A-150   | 4.51       | 275            | 3.54       | 350            | –          | –              |
| A-300   | 4.45       | 279            | 3.73       | 332            | 3.41       | 364            |
| A-450   | 4.35       | 273            | 3.70       | 335            | 3.36       | 369            |
| A-600   | –          | –              | 3.55       | 349            | 3.23       | 384            |

титаноксидных наноструктур использовали керамические пластины из поликристаллического оксида алюминия. Покрывают заданной толщины получали многократной попеременной обработкой пластины парами тетрахлорида титана и воды. Формирование титаноксидного покрытия можно представить схемой 1, включающей многократно (заданное число раз) и попеременно повторяющиеся химические реакции [7, 8, 23].

Были исследованы образцы пластин из поликристаллического оксида алюминия с титаноксидными покрытиями после 150, 300, 450, 600 циклов молекулярного наслаивания (обозначение образцов A-150, A-300, A-450, A-600 соответственно).

Электронные спектры диффузного отражения (рис. 1а) полученных покрытий усложнены и имеют несколько перегибов в области 350–400 нм.



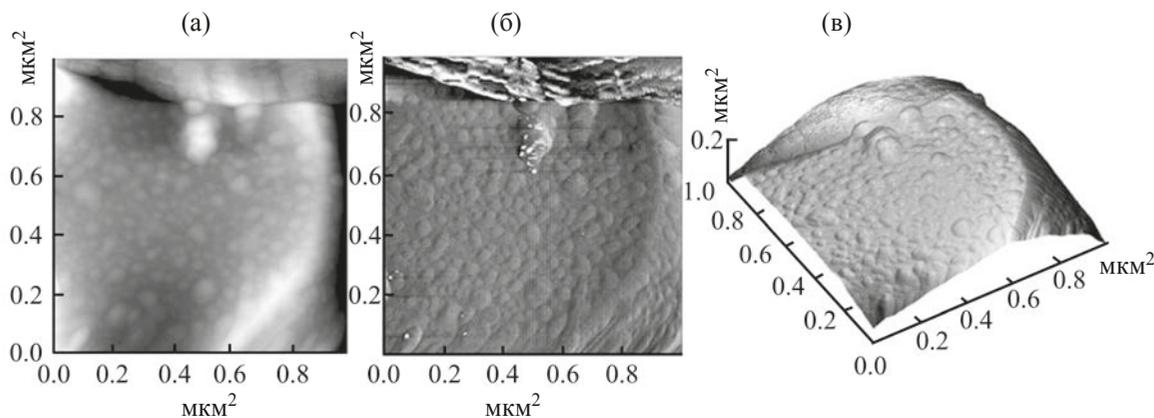
**Рис. 1.** Электронные спектры диффузного отражения (а) модифицированных титаноксидными наноструктурами образцов поликристаллического оксида алюминия до (а) и после дифференцирования (б). 1 – А-150, 2 – А-300, 3 – А-450, 4 – А-600. Анатаз – диапазон (нм), в котором координационное состояние атома титана находится в анатазной модификации [24, 25]. Максимумы I, II, III соответствуют различному координационному состоянию атома титана в поверхностных структурах.

Дифференцирование полученных спектров (рис. 1б) позволило выявить три максимума на кривых (I, II и III), что может свидетельствовать о различной структурной организации титаноксидных соединений на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8, 23].

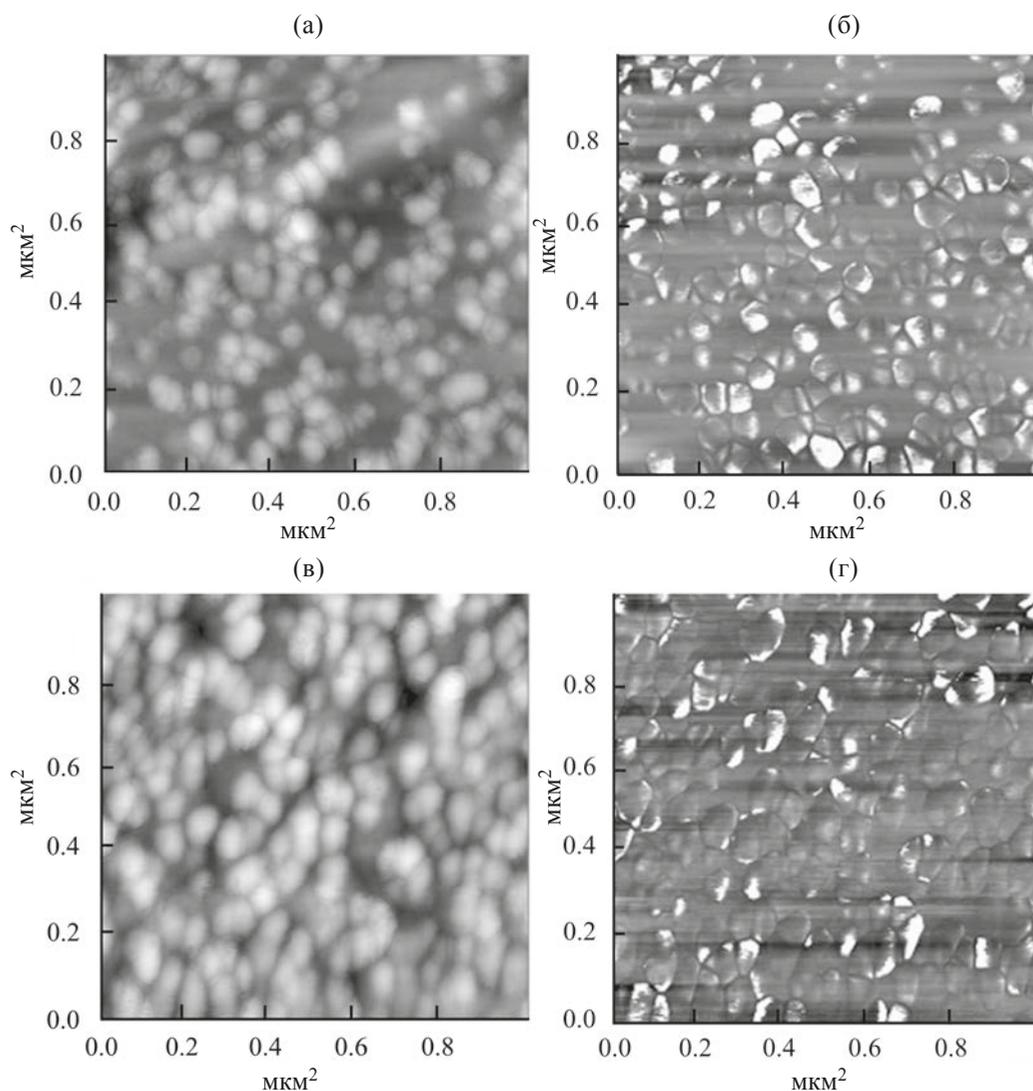
По-видимому, при нанесении титаноксидного монослоя происходит перестройка поверхностной структуры с возникновением асимметричных связей  $\text{Al-O-Ti}$ . С увеличением числа циклов обработки до 600 происходит перекрывание подложки с полным экранированием поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  титанкислородными группами. По мере наращивания покрытия уменьшается вклад асимметричной

связи  $\text{Al-O-Ti}$  в интенсивность полосы с переносом заряда от кислорода к титану [8].

Результаты математической обработки (см. таблицу) свидетельствуют о присутствии на поверхности керамической матрицы титаноксидных структур с различным координационным окружением атома титана. Максимум полосы I в спектрах характеризует координационное состояние атомов титана в составе алюмотитаната ( $E_0 \sim 4.5$  эВ). Полоса II принадлежит тетраэдрически координированному титаноксидному комплексу ( $E_0 \sim 3.7$  эВ), полоса III может быть отнесена к титанкислородным полиэдрам с координационным кислородным



**Рис. 2.** АСМ-Изображения поверхности исходной подложки из поликристаллического оксида алюминия (область сканирования  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>). (а) – топография, (б) – фазовый контраст, (в) – 3D-изображение.



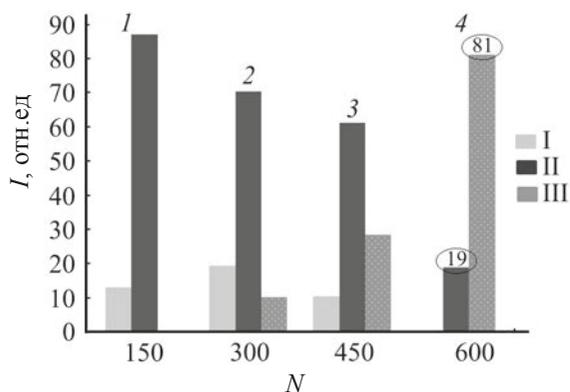
**Рис. 3.** АСМ-Изображения модифицированных титаноксидными наноструктурами образцов подложек из поликристаллического оксида алюминия А-300 (а, б) и А-600 (в, г) (область сканирования  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ ). (а, в) – топография, (б, г) – фазовый контраст.

окружением, характерным для анатаза ( $E_0 \sim 3.4 \text{ эВ}$ ) [20–22].

С увеличением числа циклов молекулярного наслаивания наблюдается сдвиг середины перехода полос II (332 нм  $\rightarrow$  349 нм) и III (363 нм  $\rightarrow$  384 нм), что свидетельствует об уменьшении искажения полиэдров тетраэдрически и октаэдрически координированных комплексов и об изменении величины  $E_0$  в спектрах с переносом заряда. Полученные результаты достаточно убедительно демонстрируют известные эффекты, наблюдаемые в пленках, полученных методом молекулярного

наслаивания [23]. Взаимное влияние поверхности подложки и наращиваемого слоя проявляется на этапе синтеза, когда формируется структура, характерная для алюмотитаната (максимум I). По мере увеличения толщины оксидного покрытия влияние поверхности алюмооксидной матрицы ослабевает, что проявляется в снижении степени искажения полиэдров.

По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 2), поверхность исходной подложки состоит из кристаллитов, латеральный размер которых составляет от 1 до 7 мкм, а перепад высот



**Рис. 4.** Влияние соотношения координационного состояния образованных титаноксидных структур на поверхности датчика на чувствительность к  $O_2$  от количества циклов молекулярного наслаивания.  $N$  – Количество циклов обработки, I – координационное состояние атомов титана, аналогичное их окружению в составе алюмотитаната; II – тетраэдрически координированный титаноксидный комплекс; III – титанкислородные полиэдры с анатазоподобной структурой. 1 –  $R_{O_2}/R_{Ar} > 1$  ГОм; 2 –  $R_{O_2}/R_{Ar} = 21.2$ ,  $t_{отклик} = 196$  с; 3 –  $R_{O_2}/R_{Ar} = 11.6$ ,  $t_{отклик} = 188$  с; 4 –  $R_{O_2}/R_{Ar} = 12.5$ ,  $t_{отклик} = 106$  с.

между ними достигает 1.5 мкм. Такие кристаллиты имеют зернистую структуру и состоят из спеченных друг с другом частиц с диаметром от 50 до 230 нм и выступающей над поверхностью высотой в 3–7 и 22–25 нм соответственно. Средняя шероховатость  $R_a$  исходной поверхности – 0.64 нм.

После проведения 150 циклов молекулярного наслаивания не происходило значительных изменений морфологии поверхности. На изображениях образца А-300 (рис. 3), полученных в режиме фазового контраста, видны границы отдельных участков с различными адгезионными характеристиками, что свидетельствует о неполном перекрывании поверхности подложки титаноксидным слоем. При молекулярном наслаивании формируется оксидное покрытие, состоящее из близко расположенных друг к другу частиц округлой формы диаметром 20–35 нм. С возрастанием количества циклов молекулярного наслаивания до 450 и 600 происходит значительное изменение морфологии поверхности исходной подложки, которая полностью перекрывается сформированным покрытием. О сплошном титаноксидном слое свидетельствует отсутствие участков с различными адгезионными свойствами, как это наблюдалось в режиме фазового контраста для образца А-300. С увеличением

толщины пленки происходит возрастание средней шероховатости  $R_a$  образцов А-300, А-450 и А-600 до 2.77, 6.57 и 5.18 нм соответственно.

Таким образом, согласно данным электронных спектров диффузного отражения и АСМ, по мере увеличения толщины титаноксидного слоя на подложке в виде пластины из поликристаллического оксида алюминия изменяется координация титана в образованных поверхностных структурах в тонком приповерхностном слое, а также морфология и шероховатость поверхности.

Нами проанализирована связь выявленных структурно-морфологических особенностей поверхности синтезированных образцов с характеристиками полученных на их основе датчиков на кислород [17] (рис. 4). Исходя из данных по чувствительности к  $O_2$  при его концентрации 10% (температура детектирования 300°C), в зависимости от структуры и толщины титаноксидного слоя изменяется его относительное сопротивление и время отклика. Относительное сопротивление оценивали по соотношению  $R_{O_2}/R_{Ar}$ , где  $R_{O_2}$  – сопротивление пленки  $TiO_2$  при заданной концентрации  $O_2$ ,  $R_{Ar}$  – сопротивления пленки  $TiO_2$  в аргоне.

Электропроводность оксидов металлов зависит от их структуры, объемной разупорядоченности кристаллической решетки, дефектности поверхности кристаллитов, границ между зернами, а также поверхностных свойств полученного покрытия, на котором протекают окислительно-восстановительные процессы при контакте с анализируемой газовой средой [15, 16].

При увеличении толщины покрытия уменьшается доля тетраэдрически координированных комплексов титана с кислородом ( $I_{отн.ед.}$ ) от 87 до 19 (II) и увеличивается до 81 (III) доля комплексов с координационным состоянием атома титана, характерным для анатазной модификации (образец А-600) (рис. 4, см. таблицу). Время отклика ( $t_{отклик}$ ) снижается при этом до 106 с за счет увеличения скорости поверхностных реакций с газом-аналитом, что связано, по-видимому, как с увеличением шероховатости (размером активной поверхности), так и со способностью анатаза к дефектообразованию в анионной подрешетке (аналитические способности системы обусловлены появлением (исчезновением) и перемещением кислородных вакансий в  $TiO_2$  [26]).

Таким образом, при нанесении титаноксидного слоя методом молекулярного наслаивания на поверхность пластин из поликристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с увеличением количества циклов обработки формируются различные поверхностные структуры, содержащие искаженные октаэдрические (алюмотитанатные) структуры, комплексы с тетраэдрической координацией титана и полиэдры с анатазоподобным окружением центрального атома. При этом возрастает шероховатость поверхности образцов: при 600 циклах молекулярного наслаивания шероховатость почти в 8 раз выше по сравнению с исходной подложкой.

Наилучшими газочувствительными характеристиками при детектировании кислорода обладают резистивные датчики на основе синтезированных материалов с повышенной шероховатостью и полным перекрытием поверхности алюмооксидной подложки оксидом титана, обладающим анатазоподобной структурой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходной подложки для синтеза титаноксидных наноструктур использовали керамические пластины из поликристаллического оксида алюминия. Синтез покрытий заданной толщины проводили путем многократной попеременной обработки образцов парами тетрахлорида титана  $\text{TiCl}_4$  ОСЧ (ТУ 6-09-2118-77) и дистиллированной воды (ГОСТ 6709-72). Перед началом синтеза, исходные керамические подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обезжиривали горячим (75–80°C) перекисно-аммиачным раствором (водный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Синтез проводили в проточно-вакуумной установке при 220°C, остаточном давлении  $10^3$  Па с постоянной продувкой осушенным азотом. С учетом ранее проведенных исследований [8, 17, 19], время напуска паров  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  составляла 0.4 и 0.1 с соответственно; время откачки избытка соответствующего реагента и газообразного продукта реакции (хлороводорода) – 15 с. Время напуска и откачки паров тетрахлорида титана и воды контролировали с помощью микроконтроллера с точностью до 0.1 с.

Структуру поверхности полученной композиции и координационное состояние титана в составе покрытия изучали с использованием электронной спектроскопии диффузного отражения на спектрофотометре Specord M40 с приставкой в

виде интегрирующей сферы Ульбрихта в диапазоне длин волн 350–900 нм с шагом сканирования 1 нм [20]. Одновременно с фиксацией спектра проводили его аппаратное дифференцирование.

С целью выделения вклада титаноксидных структур с различным координационным окружением атома титана длинноволновый край полосы поглощения полученных спектров делили на составляющие, описываемые распределением Ферми–Дирака [21]. По методике [22] были рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны  $E_0$  (величина расщепления орбиталей поверхностного комплекса) для всех образцов и  $I_{\text{отн.ед}}$  (доля общей интенсивности соответствующей координации в приповерхностном слое в области края фундаментального поглощения). Полученные данные сравнивали со значениями оптической ширины запрещенной зоны для кристаллических фаз диоксида титана анатаза ( $E_0 = 3.3$  эВ) и рутила ( $E_0 = 3.0$  эВ) и оценивали структуру образующегося комплекса (тетраэдрически или октаэдрически координированный) и степень искаженности структуры (анатазо- или рутилоподобная координация) в процессе наращивания титаноксидных наноструктур на поверхности оксидов [22].

Исследование морфологии поверхности исходной подложки и модифицированных образцов проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) марки Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме на воздухе. Образцы сканировали в двух вариантах: в режиме топографии, позволяющем оценить геометрические параметры поверхности, и фазового контраста для определения различия в химическом составе участков образца по изменению амплитудно-частотной характеристики кантилевера, зависящей от его адгезионных взаимодействий с поверхностью.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность А.С. Кочетковой за проведенные измерения с помощью АСМ на базе Центра коллективного пользования «Химическая сборка наноматериалов» Санкт-Петербургского государственного технологического института.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования

и науки (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60719X0328).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратенко А.Н., Голубкова Т.А. // Конструкции из композиционных материалов. 2009. № 1. С. 24.
2. Сокол В.А., Яковцева В.А., Шиманович Д. // Докл. БГУИР. 2012. Т. 64. № 2. С. 21.
3. Мазалов Ю.А., Федотов А.В., Берш А.В. // Технология металлов. 2008. С. 8.
4. Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Буташих А.В., Власов В.П., Дерябин А.Н., Роцин Б.С., Сульянов С.Н., Каневский В.М. // Кристаллография. 2016. С. 703; Muslimov A.E., Asadchikov V.E., Butashin A.V., Vlasov V.P., Deryabin A.N., Roshchin B.S., Sulyanov S.N., Kanevsky V.M. // Crystallogr. Rep. 2016. Vol. 61. N 5. С. 730. doi 10.7868/S0023476116050143
5. Саврук Е.В., Смирнов С.В. // Изв. вузов. Физика. 2009. Т. 52. № 11/2. С. 24.
6. Малыгин А.А. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения. М.: Научный мир, 2015. С. 84.
7. Chiappim W., Testoni G.E., de Lima J.S.B., Medeiros H.S., Sávio Pessoa R., Grigorov K.G., Vieira L., Maciel H.S. // Brazil. J. Phys. 2016. Vol. 46. N 1. P. 56. doi 10.1007/s13538-015-0383-2
8. Малков А.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 9. С. 1409; Malkov A.A., Sosnov E.A., Malygin A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. Vol. 83. N 9. P. 1511. doi 10.1134/S1070427210090016
9. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 1008; Sosnov E.A., Malkov A.A., Malygin A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 6. P. 1176. doi 10.1134/S1070363210060216
10. Обвинцева Л.А. // Рос. хим. ж. 2008. Т. 52. № 2. С. 113.
11. Melike A., Meryem S., Deniz P., Erdogana A., Saya Z., Yildirim C., Birerbc O., Ozensoy E. // Appl. Surface Sci. 2014. Vol. 318. P. 142. doi 10.1016/j.apsusc.2014.02.065
12. Ramamoorthy P., Dutta P.K., Akbar S.A. // J. Mater. Sci. 2003. N 38. P. 4271. doi 10.1023/A:1026370729205
13. Muthukrishnan K., Vanaraja M., Boomadevi S., Karn R.K., Rayarajan J.B., Singh V., Pandiyani K. // J. Mater. Sci. Mater. Electronics. 2015. P. 5135. doi 10.1007/s10854-015-3041-0
14. Patil S.J., Patil A.V., Dighavkar C.G., Thakare K.S., Borase R.Y., Nandre S.J., Deshpande N.G., Ahire R.R. // Front. Mater. Sci. 2015. Vol. 9. N 1. P. 14. doi 10.1007/s11706-015-0279-7
15. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб: СПбГУ, 1999. 304 с.
16. Kim D.H., Kim W.S., Kim S., Hong S.H. // ACS Appl. Mater. Interf. 2014. Vol 6. N 15. P. 11817. doi 10.1021/am501656r
17. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Akkuleva K.T., Antipov V.V., Zaharova N.V., Malygin A.A., Bukunov K.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Appl. Surface Sci. 2019. Vol. 463. P. 197. doi 10.1016/j.apsusc.2018.08.208
18. Galstyan V., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. // Sensors. 2013. Vol. 13. N 1. P. 14813. doi 10.3390/s131114813
19. Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M. // Chem. Vapor Depos. 2015. Vol. 21. N 10–12. P. 216. doi 10.1002/cvde.201502013
20. Коштыял Ю.М., Малков А.А., Васильева К.Л., Захарова Н.В., Малыгин А.А. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 177; Koshtyal Yu.M., Malkov A.A., Vasilyeva K.L., Zakharova N.V., Malygin A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 2. P. 231. doi 10.1134/S1070363213020011
21. Яворский Б.М., Детлаф А.А., Лебедев А.К. Справочник по физике. М.: Оникс, Мир и образование, 2006. 1056 с.
22. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 4. С. 746. // Sosnov E.A., Malkov A.A., Malygin A.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2009. Vol. 83. N 4. P. 642. doi 10.1134/S0036024409040219
23. Малыгин А.А., Малков А.А., Соснов Е.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 11. С. 1939; Malygin A.A., Malkov A.A., Sosnov E.A. // Russ. Chem. Bull. 2017. N 11. P. 1939. doi 10.1007/s11172-017-1971-9
24. Xu M., Gao Y., Moreno E.M., Kunst M., Muhler M., Wang Y., Idriss H., Wöll C. // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 106. P. 138. doi 10.1103/PhysRevLett.106.138302
25. Li, S.C., Diebold U. // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 64. doi 10.1021/ja907865t
26. Глазкова Н.И., Никитин К.В., Катаева Г.В., Рудакова А.В., Рябчук В.К. // Фундаментальные исследования. 2013 № 10. С. 1955.

# Structural and Morphological Features of Polycrystalline Aluminum Oxide Surface After Nano-Coating with Titanium Oxide of Different Thickness

N. V. Zakharova\*, K. T. Akkuleva, and A. A. Malygin

*St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia*

*\*e-mail: Zakharova@lti-gti.ru*

Received May 18, 2020; revised May 24, 2020; accepted May 27, 2020

Using the method of molecular layering (MN) by alternating treatment of a given number of times with pairs of titanium tetrachloride and water (MN cycle), films of titanium oxide were synthesized on the surface of polycrystalline aluminum oxide substrates. Due to diffuse reflection electron spectroscopy, it is shown that the thickness of the nanocoat, set by the number of MN cycles, produces surface complexes that differ in structure: distorted octahedral (aluminum-titanate), with tetrahedral coordination of titanium and polyhedra with an anatase-like environment of the central atom. According to AFM data, the surface morphology changes during synthesis and after 600 MN cycles, a coating is formed that covers the entire surface of the original substrate. The relationship between the structure and thickness of the titanium oxide coating and the previously studied sensor characteristics of sensors based on it when detecting oxygen is evaluated.

**Keywords:** nano-coating, polycrystalline aluminum oxide, molecular layering, diffuse reflection electron spectroscopy, surface structure and morphology