

І.М. БОЛЕСТА,¹ І.М. РОВЕЦЬКИЙ,¹ С.Р. ВЕЛЬГОШ,¹ С.В. РИХЛЮК,²
І.Д. КАРБОВНИК,¹ Н.В. ГЛОСКОВСЬКА³

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки та комп'ютерних технологій, кафедра радіофізики та комп'ютерних технологій
(Вул. ген. М. Тарнавського, 107, Львів 79017, Україна)

² Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки та комп'ютерних технологій, кафедра оптоелектроніки та інформаційних технологій
(Вул. ген. М. Тарнавського, 107, Львів 79017, Україна)

³ Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України
(Вул. Метрологічна, 14-б, Київ 03680, Україна)

МОРФОЛОГІЯ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР, ЯКІ ФОРМУЮТЬСЯ У НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ CdI_2

УДК 620.3; 535.375.5

Методами атомно-силової мікроскопії досліджено морфологію нанорозмірних структур, які формуються у нестехіометричних кристалах CdI_2 . Встановлено існування граничної концентрації надстехіометричних атомів кадмію (0,1 мол.%), при якій спостерігається зміна морфології. Особливості фазового складу сформованих наноструктур вивчалися методами комбінаційного розсіяння світла та інфрачервоного поглинання. Проаналізовано вплив цих наноструктур на оптичні характеристики нестехіометричних кристалів CdI_2 .

Ключові слова: атомно-силова мікроскопія, наноструктури, морфологія поверхні, КРС-спектри, спектри поглинання.

1. Вступ

На сьогоднішній час інтенсивно досліджуються формування і властивості нанорозмірних структур в шаруватих кристалах, типовим представником яких є йодистий кадмій. Більшість робіт [1–5] присвячені дослідженням морфології поверхні CdI_2 , вирощеного з водного розчину. З використанням методів атомно-силової мікроскопії (АСМ) були виявлені лінійні сходишки, западини та острівки між якими поверхня CdI_2 є атомарно гладкою.

Нами, в роботах [6, 7], досліджено кристали йодистого кадмію, вирощені з розплаву. АСМ-

методами виявлено, що при витримуванні кристалів CdI_2 в атмосфері повітря при термодинамічно рівноважних умовах на їх поверхні формуються наноструктури (нанопори, нанокластери та нанодротинки), до складу яких входять оксид та гідроксид кадмію. Було встановлено механізм формування наноструктур, що складався з декількох стадій.

В той же час, практично відсутні роботи, присвячені дослідженню топології поверхні та формуванню наноструктур у нестехіометричних кристалах йодистого кадмію, вирощеного з розплаву. Такі дослідження є важливими, оскільки атоми кадмію служать будівельним матеріалом для формування наноструктур [6, 7].

Тому метою даної роботи було дослідження морфології і фазового складу наноструктур на поверх-

© І.М. БОЛЕСТА, І.М. РОВЕЦЬКИЙ, С.Р. ВЕЛЬГОШ,
С.В. РИХЛЮК, І.Д. КАРБОВНИК,
Н.В. ГЛОСКОВСЬКА, 2018

ні і в об'ємі нестехіометричних кристалів CdI_2 , а також впливу цих наноструктур на оптичні властивості матеріалу.

2. Зразки та методика експерименту

Для проведення досліджень було вирощено кристали з контрольованим відхиленням від стехіометричного складу шляхом уведення в розплав металічного кадмію з концентрацією 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , $6 \cdot 10^{-1}$ мол.% та йоду з концентрацією 10^{-1} мол.%. Вказаним молярним концентраціям відповідають концентрації надстехіометричних атомів кадмію $N_i = 10^{17}, 10^{18}, 10^{19}$ та $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, відповідно. Концентрація атомів у матриці CdI_2 оцінювалася із співвідношення $N = \frac{\rho N_A}{M}$ ($\rho = 5,6 \text{ г/см}^3$ – густина CdI_2 ; N_A – число Авогадро; M – молярна маса CdI_2) і становить $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Досліджувалися морфологія поверхні свіжосколотих та витриманих в атмосфері повітря нестехіометричних кристалів CdI_2 . Свіжий скол кристалів отримано видаленням верхніх шарів зразка за допомогою плівки скотчу.

Дослідження морфології поверхні кристалів проводились методами напівконтактної атомно-силової мікроскопії з використанням мікроскопа Solver P47-PRO, радіус вістря зонда якого не перевищував 10 нм. Роздільна здатність приладу по висоті становила $\sim 1 \text{ Å}$.

Статистичні характеристики наноструктур та поверхні отримано в результаті обробки цифрових мікроскопічних зображень за допомогою прикладної *Matlab*-програми.

Спектри комбінаційного розсіювання кристалів CdI_2 отримано на дифракційному фотоспектрометрі ДФС-52М. Для дослідження спектрів поглинання використовувалася установка КСВУ-2, змонтована на базі монохроматора МДР-23. Розміри зразків становили не більше 5 мм, а їхня товщина – 0,5...1 мм. Для запобігання механічних пошкоджень і деформацій, зразки було закріплено на спеціальних підкладках за допомогою двостороннього скотчу.

3. Морфологія поверхні свіжосколотих нестехіометричних кристалів CdI_2

За концентрації надстехіометричних атомів кадмію $c < 0,1$ мол.% морфологія поверхні як свіжосколотих кристалів $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$, так і номіналь-

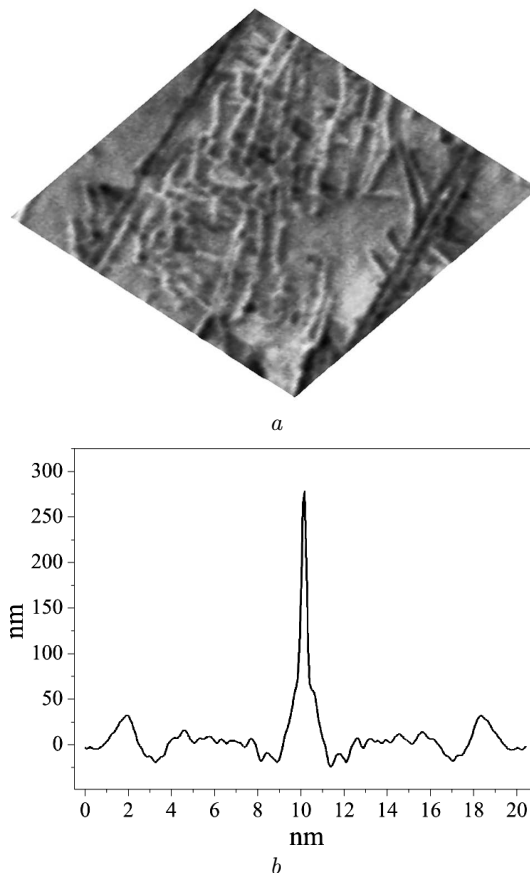


Рис. 1. АСМ-зображення морфології поверхні свіжосколотих кристалів $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,01 мол.%); розміри ділянки – $10 \times 10 \text{ мкм}$; діапазон висот – 5 нм (а); профіль автокореляційної функції поверхні (b)

но чистих є атомарно-гладкою (рис. 1, а) з шорсткістю $\sim 0,5 \text{ нм}$. Величину шорсткості поверхні (у випадку гаусівського розподілу нерівномірностей) можна оцінити шляхом апроксимації автокореляційної функції поверхні (рис. 1, b) гаусівською кривою вигляду $C(r) = \delta^2 e^{-r^2/\sigma^2}$, де δ і σ – шорсткість та кореляційна довжина поверхні, відповідно.

На відміну від $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,01 мол.%), на поверхні свіжосколотих кристалів з концентрацією Cd_i $c > 0,1$ мол.% виявлено наноструктури двох типів: нанокластери острівкової форми (рис. 2, а) та нанострічки (рис. 3). Радіус і висота основної частини нанокластерів становлять $\sim 30 \text{ нм}$ та $\sim 1 \text{ нм}$, відповідно (рис. 2, b). Розподіл відстані між кластерами має стохастичний характер, середнє значення якої становить $\sim 100 \text{ нм}$ (рис. 2, b).

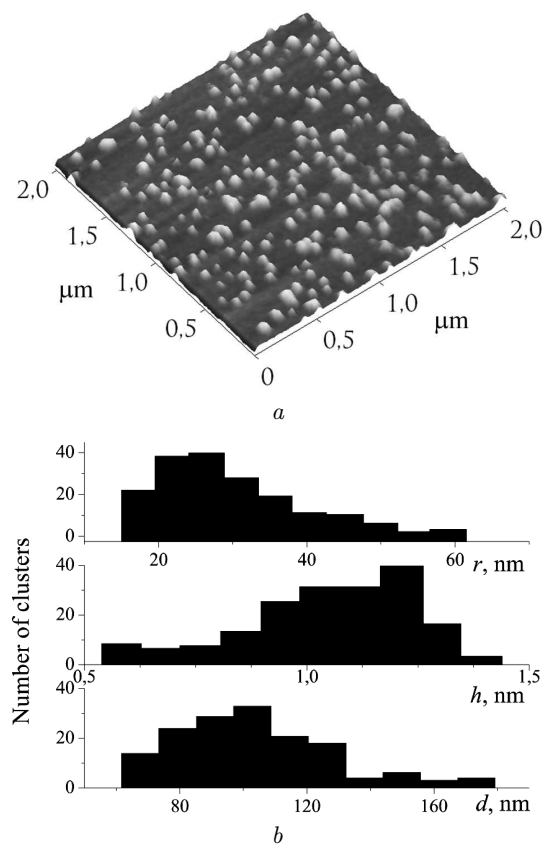


Рис. 2. АСМ-зображення наноструктур острівкової форми, сформованих в об'ємі кристалів $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,6 мол.%); розміри ділянки – 2×2 мкм; діапазон висот – 3 нм (а); розподіл наноструктур за радіусами – r , висотами – h та відстанню між ними – d (b)

**Параметри наноструктур
в кристалах $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,6 мол.%)**

Кількість кластерів	r_{\min} , нм	r_{\max} , нм	r_{aver} , нм
156	22	66	34
Середня відстань до найближчого кластеру	h_{\min} , нм	h_{\max} , нм	h_{aver} , нм
103	0,5	1,4	1,1

Числові параметри наноструктур, сформованих у кристалах $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,6 мол.%) наведені у таблиці.

Висота нанострічок лежить у межах 0,6...0,7 нм. Ширина А, В, С-нанострічок стано-

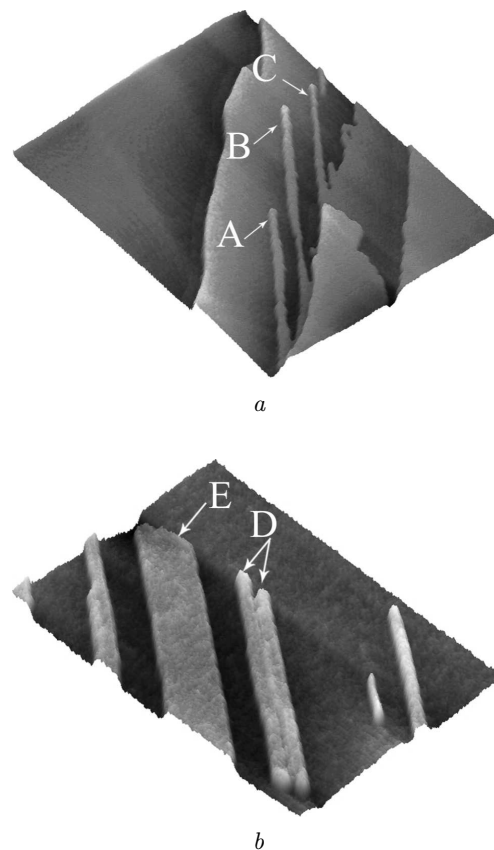


Рис. 3. Нанострічки, сформовані на поверхні свіжосколотих кристалів $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,6 мол.%); розміри ділянок: $3 \times 2,2$ мкм (а); $2 \times 1,3$ мкм (b); діапазон висот: 2 нм (а); 1,5 нм (b)

вить ~ 80 нм, а їхня довжина не перевищує ~ 2 мкм (рис. 3, а, b). Внаслідок агрегатизації нанострічок (D на рис. 3, b) відбувається формування більших агрегатів (Е на рис. 3, b), довжина і висота яких залишаються у тому ж діапазоні розмірів, а ширина відповідає кількості нанострічок, що входять до їхнього складу. Для прикладу, ширина Е-нанострічки (рис. 3, b) становить ~ 320 нм (4 однакових нанострічки діаметром 80 нм), а її довжина $\sim 1,5$ мкм.

З експериментальних даних АСМ випливає, що наноструктури, спостережувані в кристалах з концентрацією надстехіометричних атомів кадмію, більших за граничну, формуються в об'ємі в процесі росту та/або післяростового зберігання зразків.

АСМ-дослідженнями встановлено, що морфологія поверхні кристалів з надлишковим йодом пра-

ктично не відрізняється від морфології поверхні стехіометричних кристалів.

4. Морфологія поверхні витриманих в атмосфері повітря нестехіометричних кристалів CdI_2

На рис. 4 наведено АСМ-зображення морфології поверхні кристалів $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,1 мол.%) (а) та $\text{CdI}_2\text{-I}_2$ (b), витриманих в атмосфері повітря протягом 168 год (7 діб).

Характерною ознакою морфології поверхні витриманих на повітрі кристалів $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,1 мол.%) є формування на ній нанодротин та нанокластерів (рис. 4, а). Вони утворюються в результаті агрегатизації нанокластерів менших розмірів. Латеральні розміри нанокластерів, які формують нанодротини становлять ~ 100 нм, а їхні висоти лежать у межах 1,5 ... 3 нм.

Морфологія поверхні витриманих на повітрі кристалів $\text{CdI}_2\text{-I}_2$, на відміну від поверхні $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,1 мол.%), характеризується наявністю тільки нанокластерів острівкової форми (рис. 4, b). Латеральні розміри та висоти кластерів лежать у межах 100 ... 200 нм та 3 ... 8 нм, відповідно.

Така відмінність може бути зумовлена різною концентрацією катіонів (Cd^{2+}) та аніонів (I^-), які формують наноструктури у цих кристалах.

5. Дослідження фазового складу наноструктур, які формуються у нестехіометричних кристалах CdI_2

На рис. 5 наведено спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) витриманих в атмосфері повітря нестехіометричних кристалів йодистого кадмію, з яких видно існування ряду смуг у низькочастотному ($\nu < 1000 \text{ см}^{-1}$) та високочастотному ($\nu > 3000 \text{ см}^{-1}$) діапазонах.

Оскільки власні коливання ґратки CdI_2 спостерігаються у діапазоні частот $\nu < 120 \text{ см}^{-1}$ [8], спостережувані додаткові коливні смуги, з врахуванням АСМ-даних, можуть бути зумовлені наноструктурами, які формуються у нестехіометричних кристалах при їхньому витриманні на повітрі.

У спектрах КРС нестехіометричних кристалів реєструється смуга з максимумом при 290 см^{-1} (рис. 5, а). Її інтенсивність у кристалах $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,01 мол.%) є суттєво більшою (приблизно у три

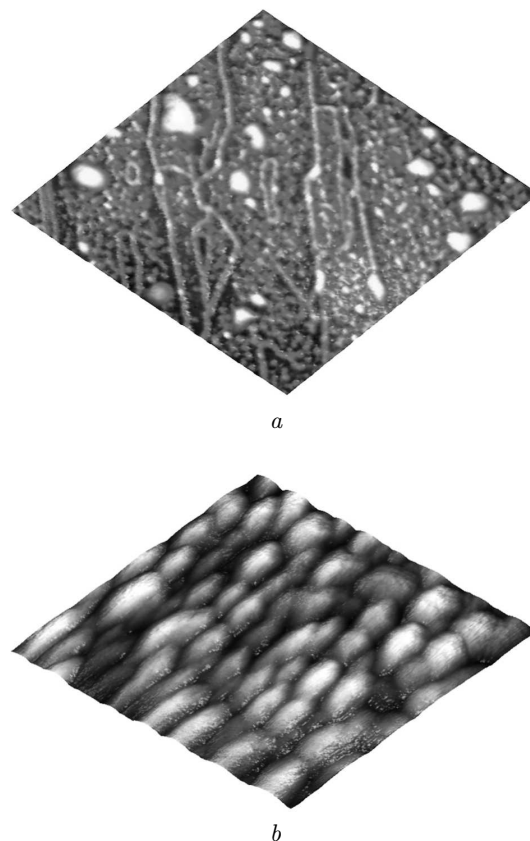


Рис. 4. Морфологія поверхні кристалів $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,1 мол.%) (а) та $\text{CdI}_2\text{-I}_2$ (0,1 мол.%) (b), витриманих в атмосфері повітря протягом 7-ми діб; розміри ділянок: 3×3 мкм (а), 1×1 мкм (b); діапазон висот: 18 нм (а); 10 нм (b)

рази), ніж у кристалах $\text{CdI}_2\text{-I}_2$ (0,1 мол.%). Крім цього, у кристалах $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ спостерігаються слабо виражені смуги при ~ 470 та $\sim 650 \text{ см}^{-1}$. Співставлення отриманих експериментальних результатів з даними КРС оксиду кадмію дозволяє пов'язати спостережувані смуги з включеннями груп CdO [9, 10]. У такій моделі добре пояснюється різниця інтенсивностей цих смуг у кристалах $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ та $\text{CdI}_2\text{-I}_2$, оскільки у першому випадку є більша концентрація металічного кадмію для формування його оксиду.

У спектрах КРС обох нестехіометричних кристалів, у високочастотному діапазоні, фіксуються інтенсивні смуги з максимумами при 3000 см^{-1} та 3920 см^{-1} , а також смуга з максимумом при 3260 см^{-1} (рис. 5, b), інтенсивність якої не перевищує 5%. Водночас, у спектрі кристалів CdI_2 , леґо-

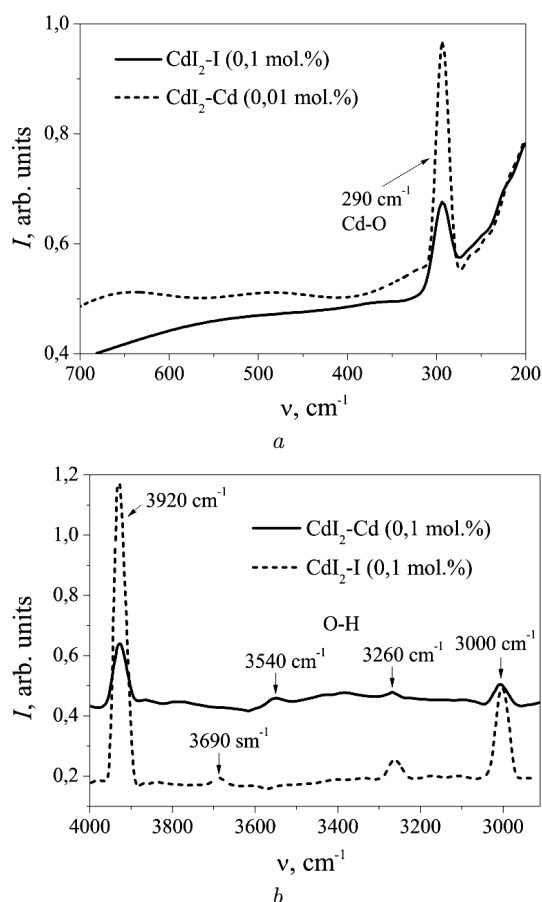


Рис. 5. Спектри КРС витриманих в атмосфері повітря кристалів $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,1 мол.%) та $\text{CdI}_2\text{-I}_2$ (0,1 мол.%; $\nu < 1000 \text{ cm}^{-1}$ (a); $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$ (b))

ваних надлишковим кадмієм, спостерігається смуга з максимумом при 3540 cm^{-1} , а у спектрі кристалів CdI_2 , легованих надлишковим йодом – смуга з максимумом при 3690 cm^{-1} .

Смуги при 3260 cm^{-1} та 3549 cm^{-1} пов'язані з коливаннями груп О-Н в складі $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ [11], а мода при 3690 cm^{-1} викликана коливаннями вільних гідроксидних груп О-Н [12].

Інтенсивність смуг при 3000 cm^{-1} та 3920 cm^{-1} у спектрах КРС стехіометричних кристалів йодистого кадмію становить, відповідно, 14% та 50%. При впровадженні надлишкового кадмію в кристал CdI_2 відбувається зменшення інтенсивності цих смуг, відповідно, до 5% та 15%, тоді як при впровадженні надлишкового йоду – підсилення їх інтенсивності до 22% та 70%, відповідно. Такі ре-

зультати дозволяють висловити припущення, що ці смуги можуть бути пов'язаними з наноструктурами, до складу яких входять сполуки йоду. Оскільки молекула йоду володіє ковалентним неполярним зв'язком, енергія її взаємодії з водою є незначною. Внаслідок цього, зв'язок О-Н-І у сполуці $\text{Cd}(\text{OH})\text{I}$ є слабким. Відповідно, зростає кількість вільних гідроксидних груп, коливання яких змістяться у більш височастотний діапазон ($\sim 3900 \text{ cm}^{-1}$). Таким чином, смуга з максимумом при 3000 cm^{-1} пов'язана з коливаннями груп О-Н у сполуці $\text{Cd}(\text{OH})\text{I}$.

Отже, з даних КРС випливає, що до складу наноструктур, сформованих на поверхні нестехіометричних кристалів, входить оксид та гідроксид кадмію, а також сполука $\text{Cd}(\text{OH})\text{I}$.

Такий висновок підтверджується дослідженнями інфрачервоних (ІЧ) спектрів поглинання нестехіометричних кристалів CdI_2 (рис. 6). У спектрі ІЧ-поглинання кристалів $\text{CdI}_2\text{-Cd}_i$ (0,01 мол.%) зафіксовано додаткові смуги при 3500 cm^{-1} та 1400 cm^{-1} , а також менш інтенсивна смуга в області 2700 cm^{-1} (рис. 6, a). У кристалах $\text{CdI}_2\text{-I}_2$ (0,01 мол.%), на фоні суцільного поглинання, виникають смуги при 3600 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} та 800 cm^{-1} (рис. 6, b).

Наноструктури, до складу яких входить $\text{Cd}(\text{OH})_2$, зумовлюють додаткове поглинання при 1600 cm^{-1} , 2700 cm^{-1} та 3600 cm^{-1} [11], а наноструктури, до складу яких входить CdO – додаткове поглинання при 3500 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} та 800 cm^{-1} [13].

Таким чином, порівняння фазового складу наноструктур нестехіометричних та стехіометричних кристалів йодистого кадмію вказує на формування у них оксиду та гідроксиду кадмію.

6. Спектри поглинання нестехіометричних кристалів CdI_2

На рис. 7 наведено спектри поглинання нестехіометричних кристалів та різницеві спектри відносно стехіометричного кристалу.

Впровадження надстехіометричного кадмію зумовлює зсув краю власного поглинання в довгохвильову область та додаткове поглинання у області прозорості кристалу ($390 \dots 450 \text{ nm}$). В різницевих спектрах виділяються смуги з максимумами при 388 nm та 397 nm (вставка на рис. 7, a),

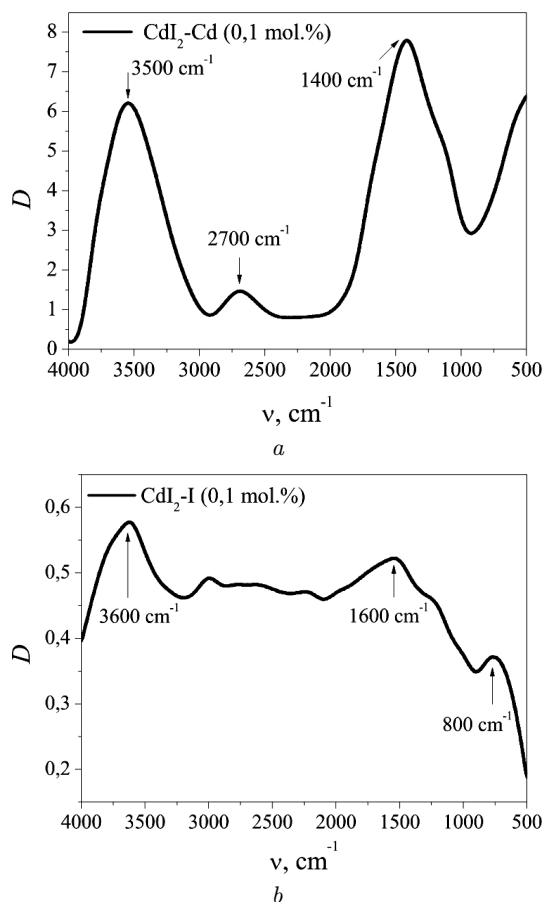


Рис. 6. ІЧ-спектри поглинання витриманих в атмосфері повітря кристалів CdI₂-Cd_i (0,1 мол.%) (а) та CdI₂-I₂ (0,1 мол.% I) (б)

інтенсивність яких зростає з ростом концентрації Cd_i. Однак, впровадження металічного кадмію з концентрацією більшою за 0,1 мол.% приводить до зникнення смуг поглинання та суттєвого збільшення неселективного розсіяння світла в області прозорості кристалу (крива 3 на вставці рис. 7, а) [14].

Введення надстехіометричного йоду приводить до довгохвильового зміщення краю поглинання CdI₂ та виникнення додаткових смуг в області ~440 нм та ~555 нм (рис. 7, б).

7. Обговорення експериментальних результатів

Концентраційна залежність смуг додаткового поглинання кристалів CdI₂-Cd_i з врахуванням даних АСМ-досліджень пояснюється у рамках наступної моделі.

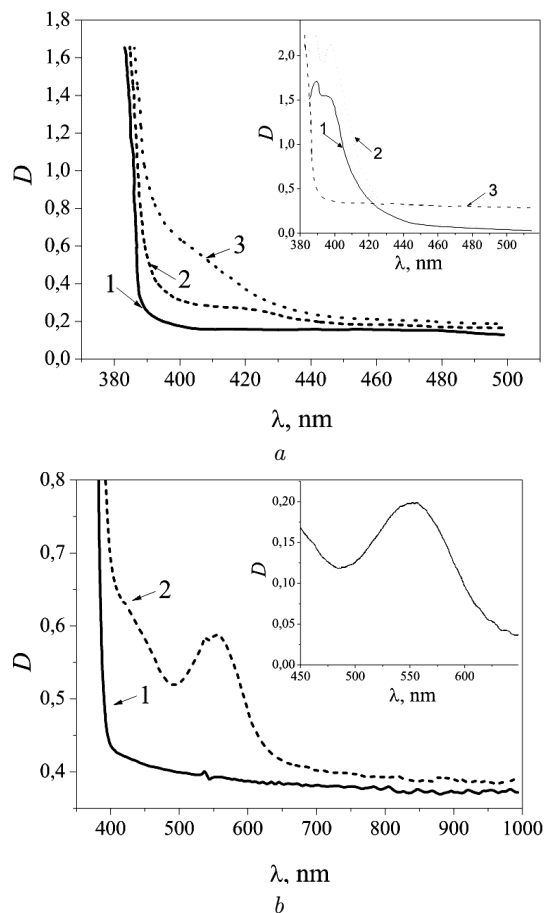


Рис. 7. Спектри поглинання кристалів CdI₂-Cd_i (а) та CdI₂-I₂ (б). Кривою 1 наведено спектри поглинання стехіометричних кристалів. Концентрація Cd_i (а) складає 10⁻³ (крива 2) і 10⁻² (крива 3). На вставках зображені різницеві спектри кристалів CdI₂-Cd_i (а) з концентраціями 10⁻³ (крива 1), 10⁻² (крива 2), 10⁻¹ (крива 3) та кристалу CdI₂-I₂ (б) відносно стехіометричного кристалу

При концентраціях $c < 0,1$ мол.% надстехіометричні атоми Cd_i, локалізуючись в октаедричних порожнинах Ван-дер-Ваальсових щілин, разом з шістьма атомами йоду формують локальні комплекси I¹-Cd-[I¹-Cd_i-I²]-Cd-I², відстань між якими є значною у випадку малої концентрації Cd_i. За підтвердження виникнення хімічного зв'язку між атомами Cd_i і галогенами з двох сусідніх шарів I-Cd-[I-Me-I]-Cd-I свідчать також зміни нелінійно-оптичних властивостей і частот ЯКР¹²⁷I [15-17].

В такому випадку, можна вважати, що переважаючою є взаємодія s-станів Cd_i з p-станами йо-

ду ($s(\text{Cd}_i)-p(\text{I})$ взаємодія). При збільшенні концентрації надстехіометричних атомів зменшується відстань r між ними. При $r \leq r_{\text{cr}}$ змінюється характер взаємодії: зникає $s(\text{Cd}_i)-p(\text{I})$ взаємодія та, водночас, внаслідок протяжності s -станів кадмію, виникає $s(\text{Cd}_i)-s(\text{Cd}_i)$ взаємодія. Оцінене з експериментальних даних, значення r_{cr} становить ~ 3 нм. При збільшенні концентрації надстехіометричного кадмію ці утворення коагулюють в агрегати більших розмірів, на яких, в основному, відбувається розсіювання світла.

За спектральним складом поглинання кристалів CdI_2-I_2 в області ~ 440 нм співпадає з поглинанням кристалів CdI_2-Cd_i . Інтенсивна смуга CdI_2-I_2 з максимумом при 555 нм, яка зумовлює червоне забарвлення кристалів, може бути пов'язана з поглинанням центрів, до складу яких входять атоми надстехіометричного йоду.

Природа цих центрів може бути такою. Наявність надлишкового йоду приводить до формування вакансій у катіонній підсистемі V_{Cd}^{2-} . Внаслідок цього p -орбіталі йоду формуватимуть між собою σ_p -зв'язок, тобто виникає квазімолекула I_2^- . Такий процес буде особливо ймовірний при локалізації вакансій V_{Cd}^{2-} на краю структурного шару $\text{I}-\text{Cd}-\text{I}$, куди вони витіснятимуться внаслідок дії пружних сил, зумовлених деформацією ґратки. На краю структури шару координаційне число Cd дорівнює 4 (а не 6, як у комплексі $[\text{CdI}_6]^{4-}$), що додатково сприятиме утворенню молекулярного центру I_2^- .

8. Висновки

У кристалах CdI_2-Cd_i виявлено граничну концентрацію (0,1 мол.%) надстехіометричних атомів кадмію, при якій змінюються морфологічні характеристики наноструктур, сформованих у об'ємі кристалу. У випадку концентрацій, більших за граничну, на поверхні свіжосколотих кристалів CdI_2-Cd_i виявлено нанокластери з латеральними розмірами ~ 70 нм та нанострічки, ширина яких становить ~ 80 нм, а їх довжина досягає ~ 2 мкм. Висота цих наноструктур не перевищує ~ 1 нм.

Встановлено, що при витримуванні в атмосфері повітря кристалів CdI_2-Cd_i (0,1 мол.%), на їхній поверхні, на відміну від номінально чистих кристалів, формується значна кількість нанодротин. Морфологія поверхні витриманих на повітрі кри-

сталів CdI_2-I_2 (0,1 мол.%), як і номінально чистих кристалів CdI_2 , характеризується тільки наявністю кластерів острівкової форми.

Методами спектроскопії комбінаційного розсіювання світла та ІЧ-поглинання встановлено, що до складу нанокластерів, сформованих на поверхні нестехіометричних кристалів CdI_2 , входить гідроксид ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) та оксид (CdO) кадмію.

В спектрах поглинання кристалів CdI_2-Cd_i спостерігаються дві смуги з максимумами при 388 нм та 397 нм, які зникають при збільшенні концентрації надстехіометричного кадмію більше за граничну, і які формуються $[\text{CdI}_6]^{4-}$ -центрами.

1. R. Singh, S.B. Samanta, A.V. Narlikar, G.C. Trigunayat. Some novel results of scanning tunneling microscopy (STM) study of cadmium iodide crystals. *J. Cryst. Growth*. **204**, 233 (1999).
2. R. Singh, S.B. Samanta, A.V. Narlikar, G.C. Trigunayat. A combined optical, SEM and STM study of growth spirals on the polytypic cadmium iodide crystal. *Bull. Mater. Sci.* **23**, 131 (2000).
3. B. Kumar, N. Sinha. Micromorphology of pure and PbI_2 -doped CdI_2 dendritic single crystals. *Cryst. Res. Technol.* **40**, 887 (2005).
4. R. Singh, S.B. Samanta, A.V. Narlikar, G.C. Trigunayat. Influence of weak atomic bonding on the height of growth spiral steps on cadmium iodide crystals. *Surf. Sci.* **422**, 188 (1999).
5. N.Y. Cui, M.D. Brown, A. McKinley. An exploratory study of the topography of a CdI_2 single crystal using AFM. *Appl. Surf. Sci.* **152**, 266 (1999).
6. І.М. Болеста, І.Н. Ровецький, І.Д. Карбовник, С.В. Рыхлюк, М.В. Партыка, Н.В. Глосковская. Формирование и оптические свойства наноструктур в CdI_2 . *ЖПС* **82**, 89 (2015).
7. І.М. Болеста, І.М. Ровецький, З.М. Яремко, І.Д. Карбовник, С.Р. Вельгош, М.В. Партыка, Н.В. Глосковська, В.М. Лесівців. Про механізм росту наноструктур на поверхні CdI_2 . *УФЖ* **60**, 1144 (2015).
8. A. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugara, F. Levy. The Raman spectra of CdI_2 . *Solid State Commun.* **50**, 911 (1984).
9. Z.V. Popovic, G. Stanisic, D. Stojanovic, R. Kostic. Infrared and Raman spectra of CdO . *Phys. Status Solidi B* **165**, K109 (1991).
10. A. Ashrafi, K. Ostrikov. Raman-active wurtzite CdO nanophase and phonon signatures in CdO/ZnO heterostructures fabricated by nonequilibrium laser plasma ablation and stress control. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 133119-1 (2011).
11. M. Schmidt, H.D. Lutz. $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$, a common hydroxide or an aquoxy-hydroxide? *Mater. Res. Bull.* **26**, 605 (1991).

12. C.M. Johnson, E. Tyrode, S. Baldely, M.W. Rutland, C. Leygraf. A vibrational sum frequency spectroscopy study of the liquid-gas interface of acetic acid-water mixtures: 1. Surface speciation. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 321 (2005).
13. Z. Guo, M. Li, J. Liu. Highly porous CdO nanowires: Preparation based on hydroxy- and carbonate-containing cadmium compound precursor nanowires, gas sensing and optical properties. *Nanotechnology* **19**, 245611 (2008).
14. I. Bolesta, I. Rovetsky, I. Karbovnyk, M. Partyka, S. Rykhlyuk, N. Gloskovskaya. Nanostructures formed in CdI₂ crystals intercalated by overstoichiometric cadmium. In *Book of abstracts of XIXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and advanced materials (Czestochowa, Poland, 2013)*, p. 66.
15. I. Bolesta, I. Kityk, V. Kovalisko, O. Syrбу. The luminescence of metal-cadmium iodide heterostructures, *Phys. Status Solidi A* **147**, K53 (1995).
16. I.M. Bolesta, I.V. Kityk, V.I. Kovalisko, R.M. Turchak. Electronic structure and optical spectra of overstoichiometric cadmium atoms in CdI₂ crystals. *Radiat. Eff. Def. Solids* **137**, 95 (1995).
17. I.M. Bolesta, I.V. Kityk, J. Filipecki, H. Zount. Low-temperature anomalies in the CdI₂-Cd crystalline system. *Phys. Status Solidi B* **189**, 357 (1995).

Одержано 03.07.17

*I.M. Bolesta, I.N. Rovetskii, S.R. Velgosh,
S.V. Rykhlyuk, I.D. Karbovnyk, N.V. Gloskovskaya*

MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURES FORMED IN NON-STOICHIOMETRIC CdI₂ CRYSTALS

S u m m a r y

The morphology of nanostructures formed in non-stoichiometric CdI₂ crystals has been studied, by using the atomic force microscopy methods. Morphological changes are observed, when the concentration of cadmium atoms approaches a non-stoichiometric threshold value of 0.1 mol%. The features in the phase composition of nanostructures are analyzed with the help of Raman and infrared absorption spectroscopies. The influence of the researched nanostructures on the optical characteristics of non-stoichiometric CdI₂ crystals is analyzed.