

УДК [544.31+544.65]:546.48'24

О.В.Сема, А.Г.Волощук, І.М.Кобаса

## ВПЛИВ рН НА ІОННИЙ ОБМІН У СИСТЕМІ CdSb—Cu<sup>2+</sup>—H<sub>2</sub>O

Методами потенціометрії, термодинамічного аналізу і скануючої електронної мікроскопії досліджено вплив рН на контактне виділення міді на поверхні монокристалів CdSb. Показано, що можливість іонного обміну в системі CdSb—Cu<sup>2+</sup>—H<sub>2</sub>O визначається кристалохімічним станом поверхні напівпровідника і хімічною формою існування іонів Cu<sup>2+</sup> у розчині, при цьому контактне виділення міді на поверхні електрода відбувається згідно з реакцією: CdSb + xCu<sup>2+</sup> ↔ Cd<sub>1-x</sub>Sb + xCd<sup>2+</sup>.

*ВСТУП.* Контакт метал—напівпровідник є важливим функціональним елементом багатьох електронних і фотоелектронних приладів. Узагальненню результатів дослідження електрофізичних властивостей межі поділу метал—напівпровідник присвячені роботи [1–4], в яких остання розглядається як складна структура, що включає нанорозмірні проміжні шари перемінного складу і змінений поверхневий шар напівпровідника. Фізико-хімічні властивості контакту визначаються хімічною природою металу та способом його нанесення на поверхню. Утворення цих шарів відбувається в результаті взаємної дифузії контактуючих речовин та їх хімічної взаємодії з утворенням нових хімічних сполук [5]. Серед можливих методів одержання контактів метал—напівпровідник малодослідженим є контактне виділення металів (цементация) на поверхні напівпровідників.

Суттєвий вплив на процес контактного виділення металу має стан поверхні напівпровідника і рН електроліту, величина якого визначає хімічну форму метала-цементатора і продуктів реакції [6, 7]. Слід відмітити, що контактне виділення металів вивчалось, в основному, на елементарних напівпровідниках. Щодо напівпровідникових сполук, то такі дослідження носять фрагментарний характер. Разом з тим сучасний розвиток електронної техніки, сенсорно-аналітичного приладобудування потребують створення гетероструктур метал—напівпровідник на основі напівпровідникових сполук та твердих напівпровідникових розчинів [8].

Кадмій стибід — представник напівпровідникових сполук типу A<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, який широко використовується для виготовлення термоелектричних, фотоелектричних та оптичних приладів [9].

Досконала технологія одержання високоякісних монокристалів, всебічне дослідження фізичних, хімічних та електрохімічних властивостей CdSb дає підстави розглядати цей напівпровідник як модельний матеріал для дослідження кінетики і механізму гетерогенних процесів у системі напівпровідник—електроліт.

Узагальнення літературних даних [10, 11] засвідчує, що оптимальними умовами контактного виділення металів на поверхні напівпровідникових електродів є поверхня, максимально наближена до атомарно чистої. Згідно з діаграмою Пурбе системи CdSb—H<sub>2</sub>O [12] у залежності від рН середовища поверхня CdSb може знаходитися як в активному, так і в пасивному станах. Активний стан поверхні напівпровідника зумовлений процесами його стехіометричного розчинення в сильно кислих розчинах (рН < 2). У слабокислих, нейтральних і слаболужних середовищах на поверхні монокристалів CdSb формуються оксидні та гідроксидні сполуки. Такими сполуками в залежності від рН та величини потенціалу окисника можуть бути Sb(OH)<sub>3</sub>, HSbO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cd(OH)<sub>2</sub>. Зрозуміло, що різний хімічний стан поверхні напівпровідника буде значною мірою впливати на реакцію контактного виділення металів, оскільки остання, як показано в роботі [13], відбувається за участю поверхневих атомів кадмію.

Відомо [14], що в залежності від рН мідь у водних розчинах може існувати у вигляді іонів Cu<sup>2+</sup>, CuOH<sup>+</sup>, Cu(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>, Cu(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> та Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> і, відповідно, срібло — у вигляді Ag<sup>+</sup>, AgOH<sup>0</sup>, Ag(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup> та Ag(OH)<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Наявність у розчинах різних іонних форм металів, безумовно, впливатиме на кінетику і механізм іонообмінних реакцій у системі CdSb—Cu<sup>2+</sup>—H<sub>2</sub>O.

У роботі представлені результати потенціометричного дослідження контактного виділення міді на монокристалах CdSb із кислих водних розчинів  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{AgNO}_3$ .

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Використовували нелегований монокристалічний кадмій стибід *p*-типу провідності, синтезований методом Чохральського. Електрохімічні характеристики монокристала: питома електропровідність  $0.35 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; концентрація носіїв струму  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ; рухливість основних носіїв струму  $200 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ; густина дислокацій  $4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ .

Робочими електродами слугували пластинки CdSb ( $S=1 \text{ см}^2$ ), поверхня яких була орієнтована у площині (001). Омичний контакт на тильній поверхні пластинки створювали шляхом нанесення плівки золота з розчину [15], до якої припаювали мідний провідник. Контакт і неробочу поверхню електрода ізолювали хімічно стійким лаком. Потенціал досліджуваних електродів вимірювали за допомогою потенціостату ПИ-50-11, відносно аргентумхлоридного електрода порівняння. Перемішування електроліту здійснювали магнітною мішалкою. Отримані значення електродних потенціалів перераховували відносно нормального водневого електрода. Перед кожним дослідом електроди піддавали хімічній обробці в поліруючому травнику складу (об'ємні відношення компонентів) —  $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 12:1$  [16]. Після травлення електроди ретельно промивали у 5–6 порціях деіонізованої води.

Якісний і напівкількісний аналіз поверхні монокристалів CdSb після хімічного поліруючого травлення і їх контакту з розчином  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу JEOL JSM-T 220A.

Результати, що відображають вплив pH на стаціонарний потенціал CdSb-електродів у розчинах систем  $\text{Cu}^{2+} - \text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3$ , представлені на рис. 1.

Аналіз експериментальних результатів (рис. 1) дозволяє виділити характерні особливості електродної поведінки CdSb-монокристалів у досліджуваних розчинах. Як видно, підвищення концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  викликає зміщення потенціалу CdSb-електрода в область більш високих значень, а підвищення pH приводить до того, що при  $\text{pH} > 6$  потенціал електрода набуває від'ємних значень.

Характерною особливістю залежностей  $E =$

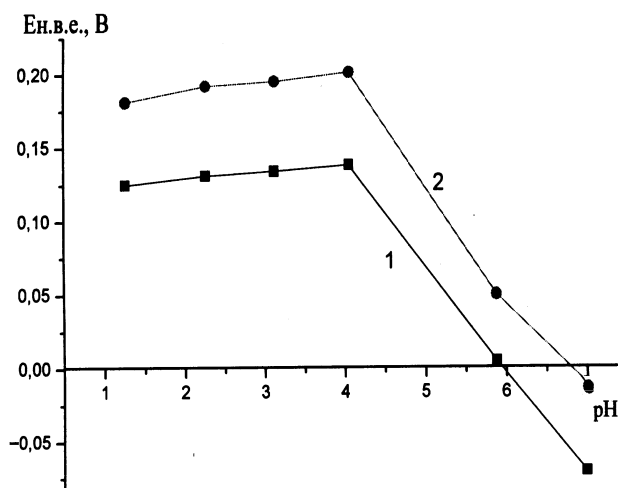


Рис. 1. Залежність стаціонарного електродного потенціалу CdSb від pH у розчинах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Концентрація іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>: 1 — 5.7; 2 — 12.3. Іонна сила розчинів 0.05 М.

$=f(\text{pH})$  є те, що вони складаються з двох лінійних відрізків, які відрізняються між собою знаком і величиною кутового коефіцієнта ( $\Delta E/\Delta \text{pH}$ ). Наявність двох лінійних відрізків може свідчити про те, що контактний обмін у системах CdSb— $\text{Cu}^{2+}$  відбувається за участю різних іонних форм реагуючих речовин. При цьому зміна концентрації цих речовин також впливає на стан рівноваги  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Разом з тим той експериментально встановлений факт, що криві  $E=f(\text{pH})$  для обох систем мають злам при  $\text{pH} > 4$  (рис. 1), свідчить про суттєвий вплив на перебіг реакції контактного виділення хімічного стану поверхні напівпровідника.

Перший лінійний відрізок на кривій  $E=f(\text{pH})$  спостерігається в інтервалі pH 1—4 і характеризується незначним підвищенням електродного потенціалу зі зниженням кислотності розчину. Подальше підвищення pH викликає різке зменшення електродного потенціалу аж до його зміщення в область від'ємних значень. Обробка експериментальних результатів методом найменших квадратів призводить до наступних рівнянь (табл. 1).

З одержаних результатів (табл. 1) випливає, що підвищення концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  приводить до зростання (за абсолютною величиною) коефіцієнтів рівнянь залежностей  $E=f(\text{pH})$ . Ця обставина може бути доказом посилення ролі реакції контактного виділення міді в слабокис-

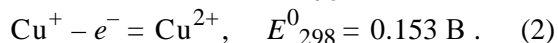
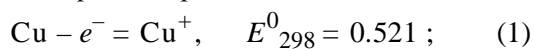
Т а б л и ц я 1

Рівняння лінійних відрізків залежностей  $E=f(\text{pH})$  для системи  $\text{CdSb}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$

Залежність	$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	pH	Рівняння залежності
1	5.7	1-4	$E = 0.119 + 0.0047 \text{ pH}$
		4-7	$E = 0.432 - 0.0710 \text{ pH}$
2	12.3	1-4	$E = 0.173 + 0.0072 \text{ pH}$
		4-7	$E = 0.454 - 0.0725 \text{ pH}$

слих розчинах із підвищенням концентрації іонів метала-цементатора. Підтвердженням сказаного вище є те, що екстрапольоване значення потенціалу CdSb-електрода до pH 0 дорівнює 0.432 В і близьке за величиною до стандартного потенціалу реакції відновлення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  (0.345 В).

У сильнокислих розчинах (pH < 4) значення потенціалів CdSb-електрода, екстрапольованих до pH 0 (табл. 1), у 2.6—3.6 рази менші за величиною, порівняно зі слабокислими розчинами. За результатами атомно-абсорбційного аналізу, маса міді, яка виділяється на поверхні кристалів CdSb, за цих умов, також у 2—3 рази менша. На нашу думку, це пов'язано з частковим розчиненням нанорозмірних шарів міді з поверхні електрода у сильнокислих середовищах. Відомо [17], що хімічно та електрохімічно осаждена мідь у кислих електролітах розчиняється поетапно:



На можливість перебігу зазначених процесів вказує і те, що екстрапольовані значення потенціалу CdSb-електрода до pH 0 (0.119 і 0.173 В, табл. 1) близькі до значення електродного потенціалу реакції (2). Крім того, низькі значення кутових коефіцієнтів перших лінійних відрізків (0.0047 і 0.0072 В/pH) свідчать про мінімальну участь, за цих умов, pH-визначальних іонів в електродних реакціях на межі поділу CdSb—електроліт.

Отже, отримані результати та їх співставлення з літературними даними дають підстави говорити про те, що при pH < 4.0 реакції поетапного розчинення контактної виділеної на поверхні напівпровідника міді впливають на формування електродного потенціалу напівпровідника в системі CdSb— $\text{Cu}^{2+}$ — $\text{H}_2\text{O}$ .

Дослідження, проведені нами раніше [13], а також літературні дані [14] вказують на те, що в кислих розчинах, у залежності від pH середовища, кадмій існує у вигляді іонів  $\text{Cd}^{2+}$  та гідроксокомплексу  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ . При цьому гідроксокомплекси експериментально фіксуються тільки в слабокислих розчинах і їх молярна частка не перевищує 40 %.

Форми існування стибію у кислих розчинах більш різноманітні:  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{SbOH}^{2+}$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$ . Катіони  $\text{Sb}^{3+}$  домінують ( $\alpha > 45$ ) при pH < 0.9; гідроксокомплекси  $\text{Sb}(\text{OH})^{2+}$  — pH 0.9–1.7 ( $\alpha < 38$ –42 %);  $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$  — pH 1.7–2.2 ( $\alpha < 35$ –40 %) і  $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$  — pH  $\geq 2.2$  ( $\alpha > 40$  %). Діаграма Пурбе системи Sb— $\text{H}_2\text{O}$  [18] термодинамічно обґрунтовує також існування іонів  $\text{SbO}^+$  в інтервалі pH –0.22—0.33.

Мідь у кислих розчинах знаходиться у вигляді  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  та  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ , але сумарна частка гідроксокомплексів не перевищує 40 %.

Отже, з викладеного вище випливає, що потенційними учасниками процесу контактної виділення міді на поверхні кристалів CdSb може бути широке коло речовин, включаючи іони та гідроксокомплекси міді, кадмію і стибію.

У табл. 2 подані реакції, які потенційно можуть перебігати в процесі контактної виділення міді на CdSb, а також обчислені для цих реакцій значення ізобарно-ізотермічних потенціалів та рівняння залежностей рівноважних потенціалів від концентрації потенціалвизначальних іонів та pH.

Із табл. 2 випливає, що розглянуті реакції, за виключенням реакцій 6, 7 та 9 характеризуються від'ємними значеннями вільної енергії Гіббса і, відповідно, їх перебіг на межі поділу CdSb—електроліт є термодинамічно можливим.

Для вибору реакцій, практична реалізація яких є найбільш імовірною, ми скористалися показником збіжності [19], що виражає ступінь наближення коефіцієнтів рівняння  $E = E_0 + S \text{pH}$ , визначених експериментально до теоретично розрахованих їх значень (табл. 1 і 2). Інформаційний зміст цього показника полягає в тому, що чим ближче його значення до 1, тим менша відмінність між експериментальними і розрахованими значеннями коефіцієнтів  $E_0$  і  $S$  і тим більша імовірність перебігу реакцій.

У результаті проведених розрахунків і співставлення отриманих даних було встановлено, що найвищі значення показників збіжності прита-

## Т а б л и ц я 2

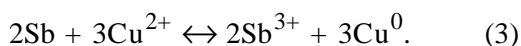
## Термодинамічні характеристики реакцій контактного виділення міді на поверхні CdSb у кислих розчинах

№	Рівняння реакції	$\Delta G$ , кДж/моль	Рівняння залежностей
1	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}^{3+} + 3e^-$	-200.1	$E=0,632$
2	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}^0$	-130.6	$E=0,451$
3	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ + 3e^-$	-123.3	$E=0,367 - 0,019 \text{ pH}$
4	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + 3e^-$	-73.2	$E=0,194 - 0,0394 \text{ pH}$
5	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-64.3	$E=0,163 - 0,059 \text{ pH}$
6	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^-$	37.2	$E=-0,187 - 0,0394 \text{ pH}$
7	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}(\text{OH})_3(\text{тв.}) + 3\text{H}^+ + 3e^-$	188.8	$E=-0,711 - 0,059 \text{ pH}$
8	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{HSbO}_2(\text{тв.}) + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-299.8	$E=0,976 - 0,059 \text{ pH}$
9	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + 3/2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + 1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^-$	12.6	$E=-0,102 - 0,059 \text{ pH}$

манні реакціям 2 і 8 (табл. 2), які, відповідно, дорівнюють 0.73 і 0.66 для концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  5.7 ммоль/дм<sup>3</sup> та 0.78 і 0.62 — для концентрації 12.3 ммоль/дм<sup>3</sup>. Це дає підстави стверджувати, що контактне виділення міді на поверхні кристалів CdSb у кислих розчинах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в інтервалі концентрацій 5.7—12.3 ммоль/дм<sup>3</sup> відбувається, в основному, згідно з реакцією 2 (табл. 2).

Результати скануючої електронної мікроскопії (SEM) аналізу поверхні CdSb зразка, який контактував з розчином  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ( $C = 0.01 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 1.9$ ) протягом 15 хв, представлені на рис. 2. Проведений аналіз якісно і кількісно засвідчує наявність міді на поверхні напівпровідника.

Згідно з результатами SEM (табл. 3), елементний хімічний склад поверхні CdSb після його контакту із водним розчином  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  змінюється. При цьому, як видно з табл. 3, знижується вміст кадмію, стибію та з'являється мідь. Зниження вмісту кадмію закономірне, оскільки, згідно з [20], тільки поверхневі атоми кадмію є учасниками контактного обміну в системі CdSb— $\text{Cu}^{2+}$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Однак отримані результати вказують на участь у цьому процесі й поверхневих атомів стибію. Співставлення стандартних електродних потенціалів міді (0.345 В) і стибію (0.243 В) свідчить про термодинамічну можливість окиснення стибію іонами  $\text{Cu}^{2+}$  за стандартних умов:



Однак, враховуючи те, що в кислих водних

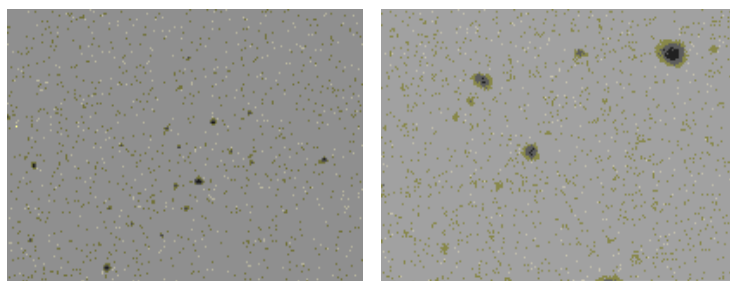
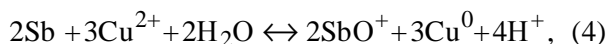


Рис. 2. Фотографії контактного виділення міді на поверхні кристалів CdSb.

розчинах стибій знаходиться переважно у вигляді  $\text{SbO}^+$  [12], більш імовірною буде реакція:



на користь якої свідчать і розраховані значення вільних енергій Гіббса (реакцій (3) і (4)), які дорівнюють -60.8 та -75.7 кДж/моль відповідно.

Із даних табл. 2 також випливає, що кількість кадмію, видалена з поверхні кристалу CdSb,

## Т а б л и ц я 3

Результати скануючої електронної мікроскопії поверхні CdSb до і після контакту з розчином  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 

Елемент	Серія	До контакту		Після контакту	
		% ваг.	% ат.	% ваг.	% ат.
Sb	L	52.55	50.34	50.45	45.91
Cd	L	47.23	49.00	42.62	42.01
Cu	K	—	—	6.93	12.08
K	K	0.22	0.66	—	—

майже у 3.5 рази більша, ніж кількість міді, яка виділилася на його поверхні. Цей експериментально встановлений факт є доказом висловленому вище припущенню про стадійний механізм розчинення контактного виділення міді.

Результати SEM-аналізу дозволили також оцінити розміри кристалітів міді та їх поверхневу концентрацію. Проведені обчислення показали, що розміри кристалітів знаходяться в межах від 0.5 до 1.7 мкм, а середньостатистична їх концентрація на поверхні CdSb, за умов експерименту ( $C=0.01$  М; рН 1.9;  $\tau = 15$  хв), дорівнює  $7.5 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>. Розрахована у роботі [21] поверхнева концентрація формульних одиниць грані (001) CdSb дорівнює  $1.7 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Співставлення цих концентрацій показує, що тільки 0.0044 % поверхневих атомів кадмію взяло участь у реакції контактного обміну.

Візуально контактно виділена фаза міді фіксується на поверхні CdSb через 1.5—2.0 год контакту кристалів із розчином Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**ВИСНОВКИ.** Отже, отримані результати засвідчили, що фізико-хімічними факторами, які визначають перебіг іонообмінних процесів у системі CdSb—Cu<sup>2+</sup>—H<sub>2</sub>O є рН середовища, концентрація і хімічна форма метала-цементатора та кристалохімічний стан поверхні напівпровідника. Показано, що комплексне поєднання потенціометрії, термодинамічного аналізу і скануючої електронної спектроскопії дозволяє встановити умови контактного виділення міді на поверхні CdSb та прогнозувати механізм цього процесу.

**РЕЗЮМЕ.** Методами потенціометрії, термодинамічного аналізу і сканующої електронної спектроскопії досліджено вплив рН на контактне виділення міді на поверхні монокристалів CdSb. Показано, що можливість іонного обміну в системі CdSb—Cu<sup>2+</sup>—H<sub>2</sub>O визначається кристаллохімічним станом поверхні напівпровідника і хімічною формою іонів металу в розчині, при цьому контактне виділення міді на поверхні електроду відбувається відповідно до рівняння:  $CdSb + xCu^{2+} \leftrightarrow Cd_{1-x}Sb + xCd^{2+}$ .

**SUMMARY.** The influence of pH on contact allocation of copper on the surface of CdSb single crystals has been investigated by the methods of potentiometry,

thermodynamic analysis and scanning electron microscopy. It is shown possibility of ion exchange in system CdSb—Cu<sup>2+</sup>—H<sub>2</sub>O are determined by the crystal chemistry of the semiconductor surface and chemical form of Cu<sup>2+</sup> ions in solution, the most probable reaction is:  $CdSb + xCu^{2+} \leftrightarrow Cd_{1-x}Sb + xCd^{2+}$ .

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Стриха В.И.* Контактные явления в полупроводниках. -Киев: Виш. шк., 1982.
2. *Мокроусов Г.М.* Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. -Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 1990.
3. *Батенков В.А.* Электрохимия полупроводников. -Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002.
4. *Мамедов Р.В.* Контакты металл—полупроводник с электрическим полем пятен. -Баку: Изд-во Бакин. гос. ун-та, 2003.
5. *Коноров П.П., Яфясов А.М.* Физика поверхности полупроводниковых электродов. -СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2003.
6. *Мямлин В.А.* Электрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1965.
7. *Калужина С.А.* Электрохимия и коррозия полупроводников. -Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1995.
8. *Стафеев В.И.* // Физика и техника полупроводников. -2009. -**43**, вып. 5. -С. 636—639.
9. *Лазарев В.Б.* Полупроводниковые соединения группы А<sup>2</sup>В<sup>5</sup>. -М.: Наука, 1978.
10. *Голубчик Е.М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1978. -№ 11. -С. 1486—1492.
11. *Голубчик Е.М.* // Журн. прикл. химии. -1980. -**53**, № 3. -С. 83—92.
12. *Дремлюженко С.Г., Волощук А.Г., Грицюк Б.Н. и др.* // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 11. -С. 1—7.
13. *Сема О.В., Волощук А.Г.* // Наук. вісн. Чернівецьк. націон. ун-ту. -Вип. 307. Хімія. -2006. -С. 93—97.
14. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
15. *А.с.820250 СССР, МКИЗС 23 С3/02.* -Заяв. 10.12.79; опубл. 1980.
16. *Мазуркевич Я.С., Волощук А.Г., Билоголовка В.Т.* -Деп. В УкрНИИТИ 12.12.84, № 2093 Ук-84 Деп.
17. *Хоботова Е.Б.* Автореф. дис. ... докт. хім. наук. -Харків, 2003.
18. *Дійчук В.В., Волощук А.Г., Нечипорук В.В.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2010. -№ 3. -С. 176—180.
19. *Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина.* -Л.: Химия, 1981.
20. *Сема О.В., Волощук А.Г.* // Наук. вісн. Чернівецьк. націон. ун-ту. -Вип. 422. Хімія. -2008. -С. 80—83.
21. *Волощук А.Г., Мазуркевич Я.С.* // Там же. -Вип. 16. Хімія. -1997. -С. 108—118.