

# Electrodéposition de Cd sur HOPG(0001)

---

Boubié GUEL<sup>1</sup>

## Résumé

Il s'agit d'étudier le mécanisme et la cinétique de l'électrodéposition du cadmium à la surface d'un substrat conducteur de graphite HOPG(0001) au moyen des méthodes électrochimiques classiques (voltamétrie cyclique, chronoampérométrie) et de la microscopie à force atomique AFM *in situ*. Du fait de la faible interaction Substrat-dépôt, le processus de déposition de Cd s'effectue selon le mécanisme de Volmer-Weber. Aux faibles valeurs du sur potentiel dans le domaine OPD, les premiers stades de l'électrodéposition sont caractérisés par la décoration des marches en surface tandis que le dépôt sur les terrasses est fortement inhibé. La cinétique initiale du dépôt peut être décrite par un modèle de germination et de croissance incluant une nucléation progressive sur les sites actifs et une diffusion hémisphérique vers les clusters 3D Cd en croissance. L'analyse des résultats expérimentaux conduit à une valeur du nombre d'atomes  $N_{crit}$  dans le germe critique égale à 10 dans un intervalle de surpotentiel suivant :  $-15 \text{ mV} \leq \eta \leq -12 \text{ mV}$ .

**Mots-clés :** AFM, OPD, électrodéposition, nucléation 3D, croissance en îlots.

## Cd Electodeposition on HOPG(0001)

### Abstract

The electrodeposition of Cd is studied on HOPG(0001) substrate using conventional electrochemical methods (cyclic voltammetry, chronoamperometry) and *in situ* atomic force microscopy (AFM). The weak substrate-deposit interaction leads to a deposition of Cd according to a Volmer-Weber island growth mechanism. At relatively low overpotentials the electrodeposition reaction is mainly initiated on surface steps. The initial deposition kinetics in the OPD range is controlled by a progressive nucleation on active sites and a hemispherical diffusion towards the growing Cd clusters. The analysis of experimental results leads to a value of 10 for the number of atoms  $N_{crit}$  in the critical nucleus in the overpotential interval  $-15 \text{ mV} \leq \eta \leq -12 \text{ mV}$ .

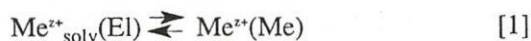
**Keywords:** AFM, OPD, electrodeposition, nucleation 3D, island growth.

---

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie-Physique et d'Electrochimie. UFR/SEA, Université de Ouagadougou 03 BP : 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso : Adresse E-mail : boubie.guel@univ-ouaga.bf

## Introduction

Le dépôt et la dissolution métalliques peuvent être généralement traduits par le processus simplifié suivant (KRUMM *et al.*, 2000) :



où  $\text{Me}^{z+}_{\text{solv}}(\text{El})$  représente les ions métalliques dans la phase électrolytique (El) et  $\text{Me}^{z+}(\text{Me})$  dénote les ions métalliques au sein de la phase métallique (Me), ces derniers étant couplés aux électrons  $e^-(\text{Me})$  dans le réseau cristallin de Me par l'équilibre :



Au potentiel de Nernst  $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ , l'équilibre des phases  $\text{Me}^{z+}_{\text{solv}}(\text{El})$  et  $\text{Me}^{z+}(\text{Me})$  est traduit par l'égalité des potentiels électrochimiques ( $\mu_{\text{Me}^{z+}}^{(\text{El})} = \mu_{\text{Me}^{z+}}^{(\text{Me})}$ ).

La déviation par rapport à l'équilibre est traduit par l'équation suivante (BUDEVSKI *et al.*, 1996) :

$$\Delta \mu = \mu_{\text{Me}^{z+}}^{(\text{El})} - \mu_{\text{Me}^{z+}}^{(\text{Me})} = -zF(E - E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}) = -zF\eta \quad [3]$$

où  $E$  et  $\eta$  désignent respectivement le potentiel d'électrode et la surtension. Lorsque les cinétiques du dépôt métallique et la dissolution ne sont pas contrôlées par des processus de transfert de charges, de transport d'ions en solutions ou des étapes additionnelles de réactions chimiques,  $\eta$  représente la surtension de cristallisation ou encore le sur potentiel de cristallisation (BUDEVSKI *et al.*, 1996 ; BINDRA *et al.*, 1977 ; ALLONGUE *et al.*, 1990 ; ALLONGUE *et al.*, 1993). Dans ces conditions, l'équation (3) définit la force motrice thermodynamique pour les processus de formation et de dissolution de phase, c'est-à-dire la sursaturation ( $\Delta \mu > 0$  pour  $\eta < 0$ ) et la sous saturation ( $\Delta \mu < 0$  pour  $\eta > 0$ ).

Le mécanisme de la formation d'un dépôt métallique Me sur un substrat étranger S dépend fortement de l'interaction Me-S. Dans les systèmes à faible interaction Me-S (faible adhésion), le dépôt métallique a lieu pour une sursaturation dans le domaine OPD (Over Potential Deposition caractérisé par  $E < E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ ) avec une nucléation et une croissance d'une phase à trois dimensions Me 3D. Un tel régime est généralement suivi par le graphite HOPG et les substrats semi-conducteurs. Dans de tels systèmes, la phase Me 3D est formée sur une surface non modifiée du substrat et l'on n'observe pas de phases Me de faible dimension (0D, 1D, 2D) dans le domaine UPD (Under Potential Deposition caractérisé par  $E < E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ ).

La mise en œuvre des techniques microscopiques à champ proche tels que la STM (Scanning Tunneling Microscopy) et l'AFM (Atomic Force Microscopy) dans les expériences électrochimiques *in situ* a ouvert des possibilités énormes pour les électrochimistes. En électrocristallisation, la connaissance du mécanisme et de la cinétique de formation des premiers germes électrodéposés sur un substrat conducteur aide à comprendre la texture du dépôt sur ce substrat, que ce soit un dépôt mince ou épais. Le processus de l'électrocristallisation sur les substrats conducteurs est largement utilisé dans l'électronique et dans la conversion de l'énergie solaire (BRILLSON, 1982).

Plusieurs travaux ont montré que le graphite HOPG est un substrat conducteur idéal pour les processus de l'électrodéposition métallique (PÖTZSCHKE *et al.*, 1995 ; ANDERSON *et al.*, 1997).



Les travaux de PÖTZSCHKE et collaborateurs ont montré que le dépôt de Ag à la surface de HOPG s'effectue selon le mécanisme de croissance en îlots de Volmer-Weber. ANDERSON et collaborateurs ont développé une routine de polarisation permettant la formation de nanocristallites de CdS sur HOPG à partir d'un dépôt de Cd sur HOPG. Au cours de travaux antérieurs (RASHKOVA *et al.*, 1998 ; KRUMM *et al.*, 2000), nous avons étudié les systèmes n-Si(111)/Pb<sup>2+</sup>, HOPG/Pb<sup>2+</sup> et n-Si(111)/Cd<sup>2+</sup>. Ces travaux ont montré que le dépôt métallique Me (Me = Pb, Cd) sur chacun de ces substrats s'effectue selon le mécanisme de Volmer-Weber. Ces expériences ont montré l'influence des défauts de surface sur la formation des premiers germes électrodéposés. Il était intéressant d'étendre cette étude au système HOPG/Cd<sup>2+</sup>, en vue de comparer les résultats obtenus dans ce système avec nos résultats antérieurs.

Dans cette étude, nous présentons les résultats relatifs au mécanisme et à la cinétique de l'électrodéposition du cadmium (Cd) sur un substrat conducteur HOPG orienté (0001). Cette étude est effectuée au moyen des méthodes électrochimiques classiques (voltamétrie cyclique, chronoampérométrie) et de la microscopie à force atomique. Les résultats expérimentaux obtenus sont comparés avec les résultats de l'électrodéposition de métaux dans d'autres systèmes solides/électrolyte.

## Méthodes expérimentales

### Méthodes électrochimiques classiques : voltamétrie cyclique et chronoampérométrie

Les expériences de voltamétrie cyclique sont réalisées dans les conditions de la diffusion linéaire semi-infinie dans une cellule électrochimique à trois électrodes : travail (WE), référence (RE) et contre-électrode (CE). Ces trois électrodes sont reliées à un potentiostat de forte puissance (ZAHNER-electrik GmbH & Co.KG Kronach) qui permet d'imposer des différences de potentiel asservies de plus en plus importantes entre l'échantillon à étudier et l'électrode de référence. On enregistre le courant qui traverse la cellule d'électrolyse entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire ou contre-électrode.

L'électrode de travail est un échantillon de graphite HOPG (highly oriented pyrolytic graphic) orienté (0001), obtenu auprès de la firme Union Carbide. La surface de l'électrode est de 1 cm<sup>2</sup>.

L'électrode de référence est soit une électrode de référence au sulfate mercurique dans du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé (ESS), soit une électrode de référence constituée du système Cd<sup>2+</sup>/Cd. Il s'agit d'une sphère de platine sur laquelle est déposé le métal Cd. La sphère plongée dans la solution de l'ion Cd<sup>2+</sup> constitue le couple Cd<sup>2+</sup>/Cd dont le potentiel d'équilibre de Nernst est fixe par rapport à ESS. Ainsi, pour tout potentiel appliqué E à l'électrode de travail, la différence de potentiel entre WE et RE donne directement la surtension  $\eta = E - E_{Me^{z+}/Me}$ . La contre-électrode est une plaque de platine dans les expériences de diffusion linéaire semi-infinie.

L'électrolyte support utilisé pour l'électrodéposition de Cd sur HOPG est un mélange de : 5 mM CdSO<sub>4</sub>, 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 2). Les solutions sont préparées à partir de produits chimiques suprapur et de l'eau quatre fois distillée. Elles sont désaérées par un barbotage d'azote pur (99,999 %) pendant 10 à 15 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus de la solution pendant la mesure.

La cinétique de germination et de croissance de la phase 3D, lors du dépôt de Cd sur le substrat HOPG, est étudiée en général à l'aide des transitoires  $i = f(t)$  obtenues en enregistrant l'évolution de la densité de courant en fonction du temps au cours d'un contrôle potentiostatique qui se déroule en deux étapes.

Dans l'étape initiale, le système est porté dans un état stationnaire par le choix d'un sous potentiel  $\Delta E_i$  dans le domaine UPD. Dans la seconde étape, on réalise un saut de potentiel dans le domaine OPD à un sur potentiel  $\eta_f$  conduisant à la formation de germes et à leur croissance. Cette routine est schématisée de la manière suivante :

$$E(t) = \begin{cases} \Delta E_i = \text{constante pour } t = 0 \\ \eta_f = \text{constante pour } t > 0 \end{cases} \quad [4]$$

Les transitoires cathodiques qui en résultent sont liées aux processus suivants :

- 1- décharge de la double couche électrochimique ;
- 2- formation des adatoms métalliques ;
- 3- nucléation et croissance de la phase 3D.

Les processus 1 et 2 sont caractérisés par un courant décroissant tandis que le processus 3 est marqué par une ascendance de la transitoire. L'exploitation quantitative de cette partie ascendante à l'aide des modèles cinétiques permet de déterminer la cinétique de germination et de croissance de la phase 3D (BUDEVSKI *et al.*, 1996).

### Expériences AFM *in-situ*

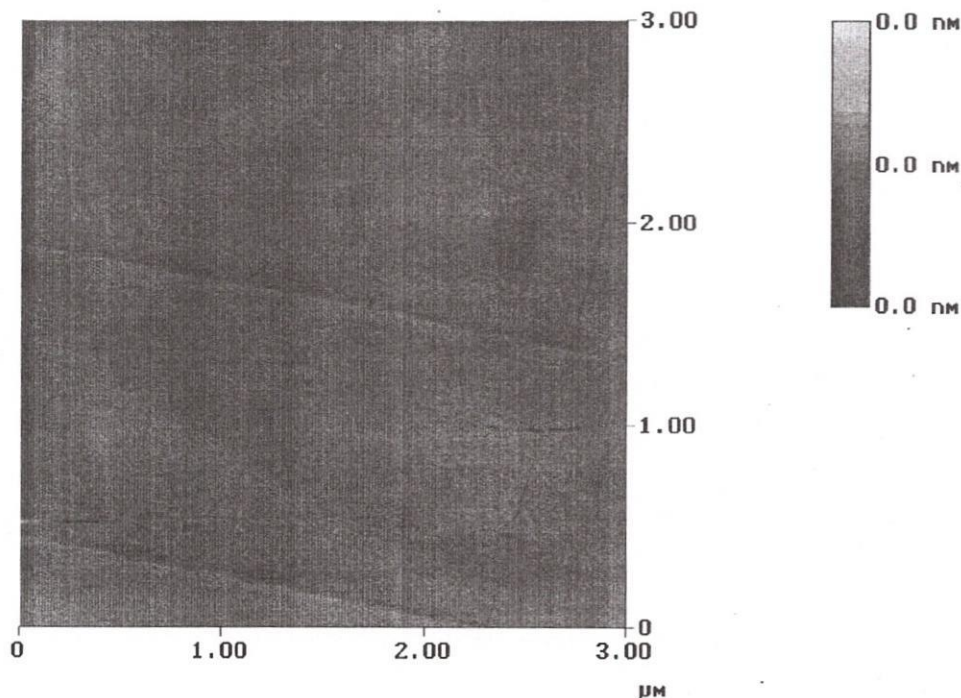
Les microscopes suivants ont été utilisés pour nos expériences AFM *in situ* : Digital Instruments Santa Barbara USA, Molecular Imaging Corporation Tempe Arizona USA. Le pilotage de ces microscopes s'effectue grâce à un PC qui est relié à un microcontrôleur (Software et contrôleur : Nanoscope III et Nanoscope E, Digital Instruments Santa Barbara USA).

La cellule électrochimique utilisée dans les expériences AFM *in situ* est en teflon. Elle est fixée sur l'échantillon au moyen de vis de serrage. L'électrode de référence est un fil de Cd (de 0,5 mm d'épaisseur et de pureté 99,999 %) plongeant dans la solution électrolytique contenant l'ion  $Cd^{2+}$  : on a ainsi le système  $Cd^{2+}/Cd$  comme référence. La contre-électrode est une plaque de platine de 0,25 mm d'épaisseur. La plaque de platine et le fil de métal Cd ont été achetés auprès de la société Fa.Goodfellow GmbH Bad Nauheim, Allemagne. Les conditions expérimentales pour les expériences d'électrochimie couplées à l'AFM *in-situ* sont les mêmes que celles qui ont été décrites précédemment.

L'obtention de conditions expérimentales reproductibles exige de travailler avec des substrats présentant très peu de défauts de surface c'est-à-dire des surfaces possédant de larges domaines atomiques presque plats caractérisés par des marches et des terrasses bien définies. L'obtention de telles surfaces débarrassées d'éventuels îlots et adatoms est facilement réalisable dans le cas du graphite HOPG(0001) qui ne subit aucun traitement chimique en surface avant d'être utilisé. Etant un matériau lamellaire, il suffit d'appliquer en surface un ruban adhésif que l'on arrache ensuite. Cette opération permet d'enlever quelques couches superficielles et l'obtention d'une



surface neuve présentant de larges terrasses séparées par des marches mono-atomiques comme on peut le voir sur la figure 1. La figure 1 met ainsi en évidence deux faits expérimentaux : l'obtention d'une surface de substrat présentant de larges domaines mono-atomiques et l'indication d'un bon fonctionnement du microscope AFM.

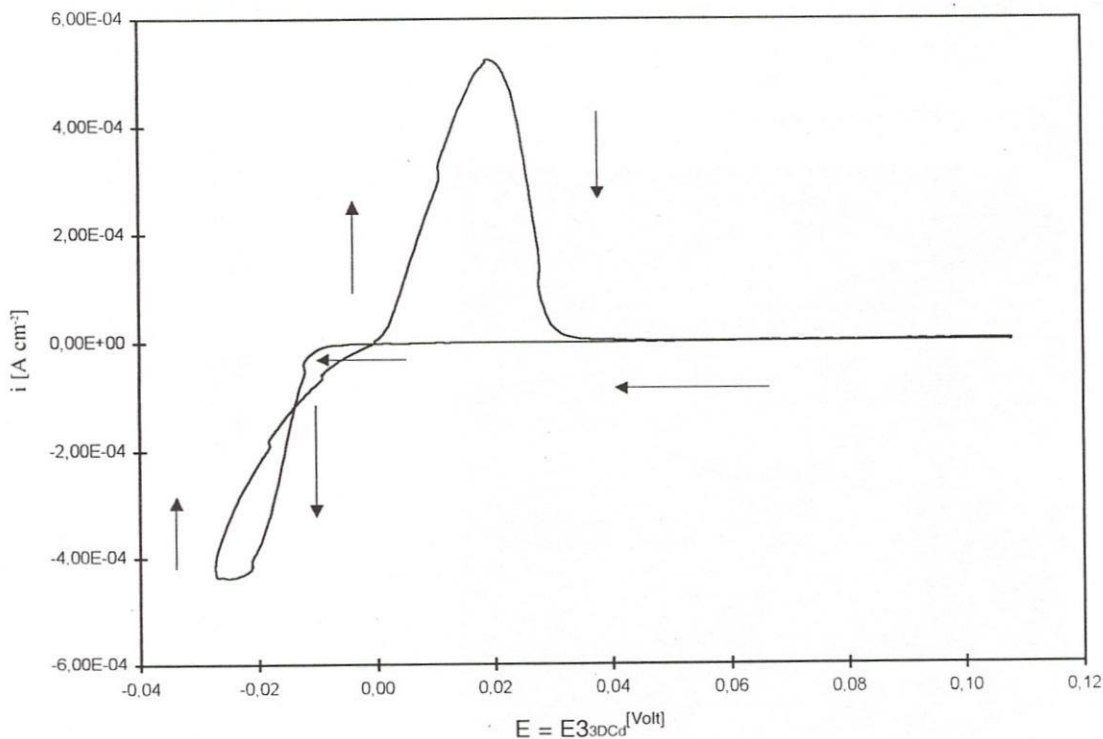


**Figure 1.** Image AFM de la surface d'un échantillon de HOPG(0001).  
Surface de balayage : 3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$ . Axe vertical z en nm.

## Résultats expérimentaux et discussion

### Etudes voltamétrique et microscopique

La figure 2 montre le voltamogramme cyclique du système HOPG/ $\text{Cd}^{2+}$  étudié. L'analyse de cette courbe montre que la formation d'une mono-couche (phase 2D Cd) dans le domaine UPD ( $\Delta E = E - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} > 0$ ) peut être exclue indiquant ainsi une interaction relativement faible dépôt Cd-substrat. Toutefois, il faudrait noter que la décoration d'inhomogénéité de surface par des phases Cd de faible dimension (1D) n'est pas exclue. L'hystérésis du courant cathodique dans le domaine OPD, caractérisée par  $\eta = E - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} < 0$ , est liée à la germination et à la croissance d'une phase 3D Cd qui se dissout au cours du balayage anodique retour dans le domaine UPD. Comme on le voit, les processus de dépôt et de dissolution sont réversibles dans le système étudié, l'écart  $\Delta E$  (figure 2) étant de l'ordre de 30 mV (soit donc 60 mV/n avec n le nombre d'électrons égal à 2). Cette absence de formation de phase 2D dans le domaine UPD traduit, en première approximation, un mécanisme de croissance de « Volmer-Weber ».

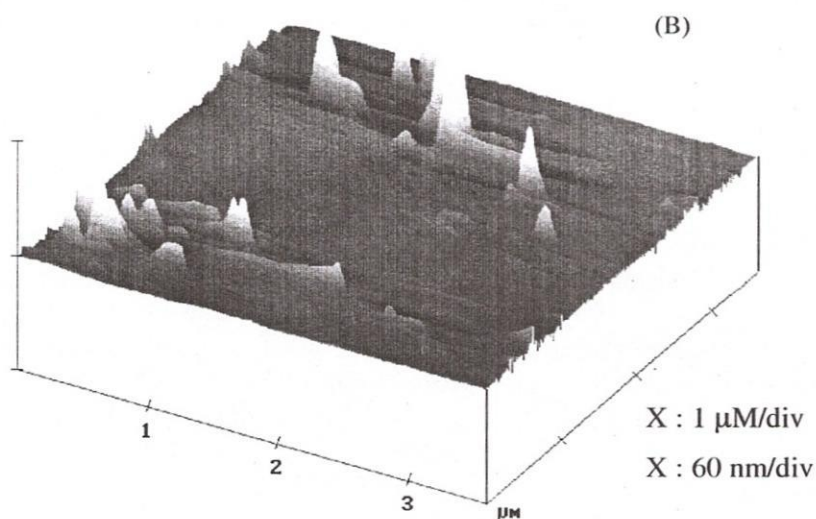
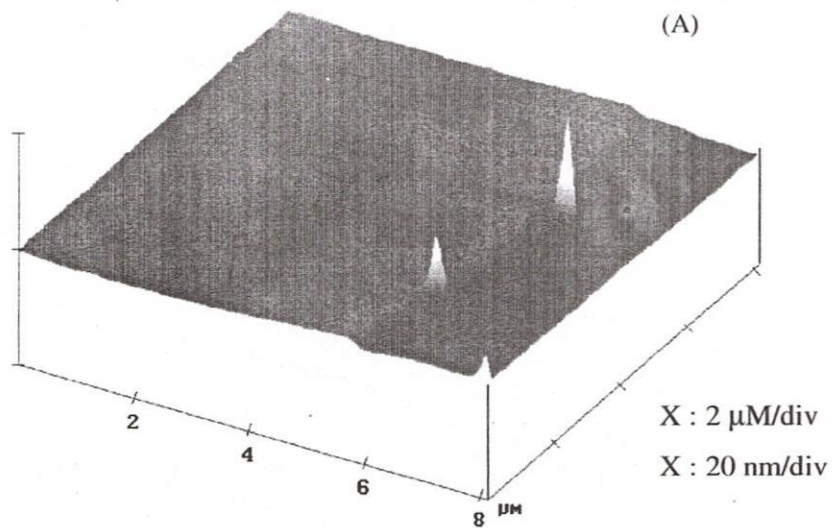


**Figure 2.** Voltamétrie cyclique dans le système HOPG(0001)/5 mM  $\text{Cd}^{2+}$ . Ecart de potentiel  $\Delta E = E_{p,a} - E_{c,d} = 30$  mV.  $E_{p,a}$  est le potentiel de pic anodique.  $E_{c,d}$  est le potentiel de dépôt cathodique à partir duquel le courant croît.

Pour l'expérience AFM *in situ*, la routine de polarisation suivante a été retenue : après une polarisation de l'échantillon à un potentiel correspondant à  $\Delta E = 100$  mV, on effectue un saut de potentiel à  $\eta_1$  dans le domaine OPD pendant quelques secondes ; on effectue un retour rapide à  $\eta_2$ . L'échantillon est alors imagé à ce potentiel. La figure 3-A montre que le processus de dépôt s'effectue préférentiellement à travers une décoration des marches en surface tandis que le dépôt est fortement inhibé sur les terrasses. La figure 3-B montre un dépôt massif de Cd à la surface du substrat HOPG. Nous n'observons pas un dépôt épitaxial orienté de Cd sur HOPG, mais bien une croissance en îlots.

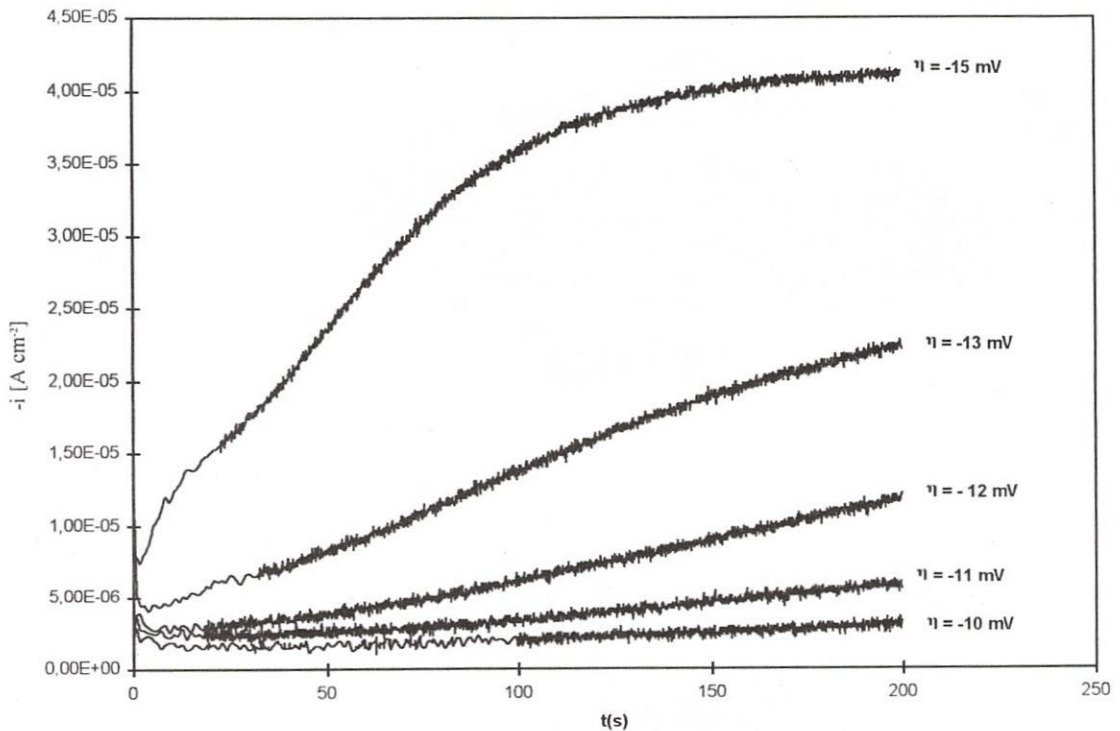
### Etude cinétique

Les cinétiques de germination et de croissance de l'électrodéposition de Cd sur HOPG ont été étudiées aux faibles sur potentiels par les méthodes potentiostatiques transitoires. La routine de polarisation suivante a été utilisée. Avant chaque mesure, le potentiel du substrat est porté, pendant 60 s dans le domaine UPD, à une valeur  $E - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 300$  mV, ce qui permet d'établir des conditions de surface reproductibles. On effectue alors un balayage décroissant jusqu'au potentiel d'équilibre de la phase 3D Cd ( $E - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 0$  mV) et le système est maintenu à ce potentiel pendant un temps d'induction  $t_0 = 30$  s. Finalement, on effectue un saut de potentiel dans le domaine OPD et la transitoire  $i = f(t)$  est enregistrée au sur potentiel cathodique correspondant. La figure 4 montre les transitoires  $i = f(t)$  pour les systèmes HOPG/ $\text{Cd}^{2+}$ . La vitesse du dépôt croît fortement avec l'augmentation du sur potentiel  $\eta$ .



**Figure 3.** Images AFM *in situ* représentant le dépôt de Cd sur un substrat de HOPG(0001)  
(A) : Décoration d'une marche par les cristallites de Cd, (B) : Dépôt massif à la surface.





**Figure 4.** Transitoires courant-temps pour le dépôt de Cd sur HOPG(0001) à différentes valeurs de  $\eta$ .

L'analyse des transitoires est limitée uniquement aux parties initiales de celles-ci c'est-à-dire aux temps très courts, ceci afin d'exclure les effets de recouvrement des clusters 3D Cd en croissance et/ou les zones de diffusion. La densité de courant dans ces conditions est notée  $i_{free}$ . La figure 5 montre les parties initiales de ces transitoires dans une représentation  $(i_{free})^{2/3}$  en fonction du temps  $t$ . La relation linéaire obtenue correspond à un modèle de germination et de croissance incluant une nucléation progressive et une diffusion hémisphérique vers les clusters 3D Cd en croissance, avec  $i_{free}$  qui est donné par la relation [5] (BUDEVSKI *et al.*, 1996) :

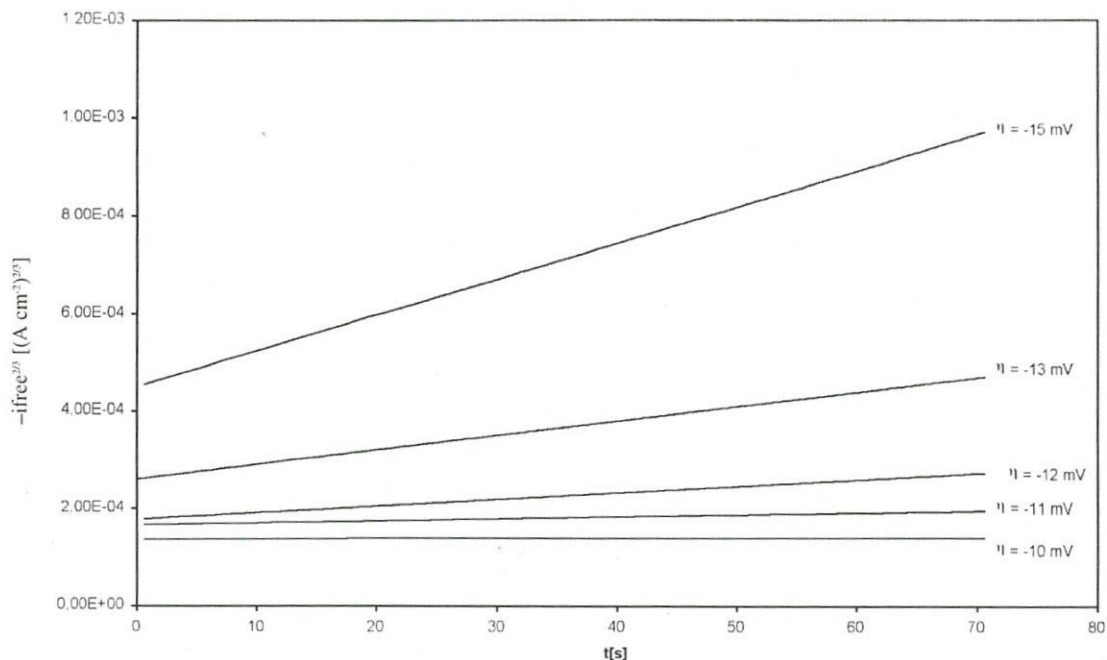
$$i_{free} = -zF \frac{2}{3} \pi v_m^{1/2} J(2DC_{Cd^{2+}})^{3/2} [1 - \exp(-\frac{zF\eta}{RT})]^{3/2} (t-t_0)^{3/2} \quad [5]$$

Dans cette relation  $v_m$  représente le volume molaire partiel de la phase métallique Cd,  $D$  est le coefficient de diffusion des ions  $Cd^{2+}$ ,  $C_{Cd^{2+}}$  est la concentration des ions métalliques et  $t_0$  est le temps d'induction. La vitesse de nucléation  $J$  dans l'équation [5] est définie par (BUDEVSKI *et al.*, 1996) :

$$J\eta = A \exp[-\frac{\Delta G_{crit}(\eta)}{kT}] \quad [6],$$

dans laquelle  $\Delta G_{crit}(\eta)$  est l'enthalpie libre de formation d'un cluster critique contenant un nombre critique d'atomes noté  $N_{crit}$ . Le facteur pré-exponentiel  $A$  inclut le nombre de sites actifs de nucléation aussi bien que la fréquence d'incorporation d'atomes individuels au germe.





**Figure 5.** Représentation  $-ifree^{2/3} = f(t)$  des parties initiales des transitoires de la figure 4.

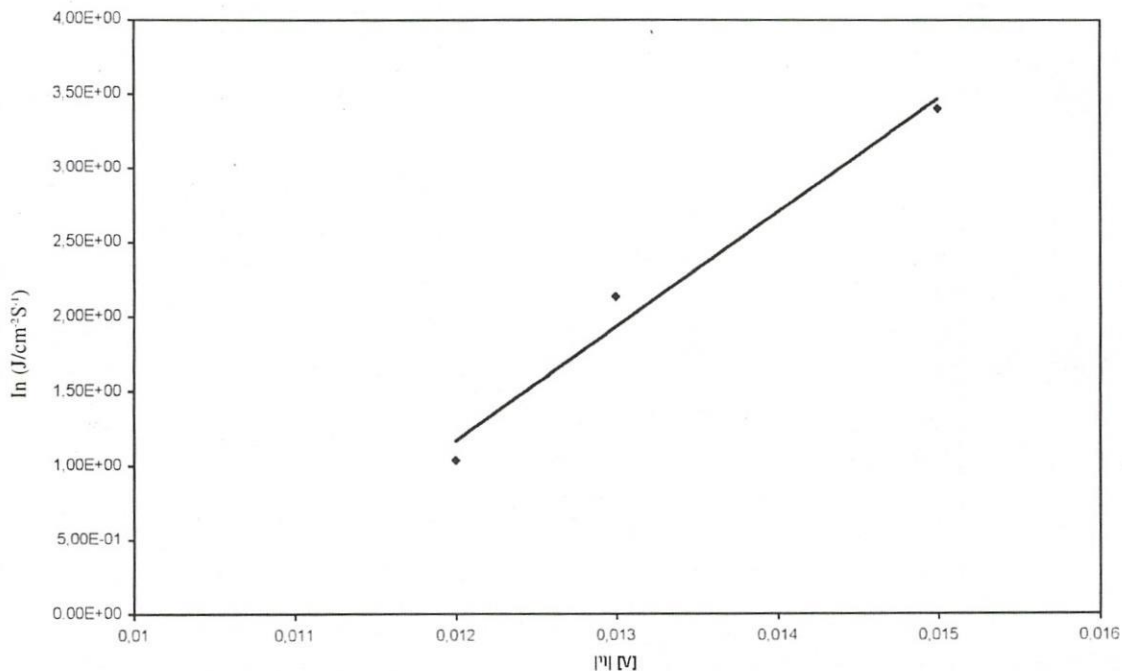
Les vitesses de nucléation  $J$ , pour les systèmes étudiés, ont été déduites des pentes des représentations obtenues à partir de [5] avec pour valeurs numériques :  $v_m = 13,0074 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  et  $D = 8,64 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (LOBO, 1989).

La figure 6 est une représentation du logarithme de la vitesse de nucléation en fonction de  $|\eta|$  pour le système étudié. Le nombre critique d'atomes  $N_{crit}$  dans le cluster critique (germe) peut être déterminé en utilisant l'équation [7] (BUDEVSKI *et al.*, 1996) :

$$N_{crit} = \frac{RT}{zF} \frac{d \ln J}{d|\eta|} \quad [7]$$

La variation du facteur pré-exponentiel  $A$  avec le sur-potentiel est négligée, ce facteur n'affectant  $N_{crit}$  que d'une valeur inférieure à moins d'un atome. La pente de la droite  $\ln J = f(|\eta|)$  conduit à une valeur de  $N_{crit} = 10 \pm 1$  atomes dans l'intervalle de sur-potentiel suivant :

$-12 \text{ mV} \geq \eta \geq -15 \text{ mV}$ . Ce résultat indique que dans le cas de la formation d'une phase 3D Cd dans le domaine OPD, la taille du cluster est probablement déterminée par l'interaction Cd-Cd. Le faible nombre d'atomes trouvés dans le cluster critique montre que le processus de germination doit être décrit par le modèle atomistique (BUDEVSKI *et al.*, 1996).



**Figure 6.** Vitesse de nucléation en fonction du surpotentiel dans le système HOPG/5mM Cd<sup>2+</sup>.

## Conclusion : étude comparative avec d'autres systèmes

Nos travaux antérieurs sur les systèmes n-Si(111)/(Pb<sup>2+</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup>) et HOPG(0001)/(Pb<sup>2+</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup>) ont conduit à une valeur de N<sub>crit</sub> égale à 11 (RASHKOVA *et al.*, 1998). L'étude du système n-Si(111)/(Cd<sup>2+</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a conduit à une valeur de N<sub>crit</sub> égale à 6 (KRUMM *et al.*, 2000). La présente étude a donné une valeur de N<sub>crit</sub> égale à 10 pour le système HOPG/(Cd<sup>2+</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ces valeurs sont toutes inférieures à 100 et indiquent donc, selon la littérature (BORT, 1982), que dans le cas de la formation de la phase 3D Me (Me = Pb, Cd) dans le domaine OPD, la taille du germe est probablement déterminée par l'interaction Me-Me.

Les résultats expérimentaux pour la nucléation électrochimique de Cd, Pb, Tl et Cu sur différents substrats métalliques et semi-conducteurs sont comparés dans le tableau I. Ces résultats indiquent que les principaux facteurs déterminant la taille du germe critique et l'enthalpie libre de formation du germe ΔG<sub>crit</sub> sont la sursaturation et l'interaction Me-Me. L'influence du substrat semble être liée en première approximation à la densité et à l'activité des sites de nucléation.

**Tableau I.** Valeurs de  $N_{crit}$  pour la nucléation électrochimique de Cd, Cu, Pb et Tl sur différents substrats métalliques et semi-conducteurs.

Métal	Substrat	Sur-potentiel Intervalle en mV	Sur-saturation Intervalle en kJ/mol	Ncrit [atomes]	Références
Cd	n-Si(111)	-15 à -21	2,89 à 4,05	6	KRUMM <i>et al.</i> , 2000
	HOPG	-12 à -15	2,32 à 2,90	10	<i>travaux actuels</i>
Cu	n-Si(111)	-474 à -520	91,47 à 100,34	1 à 0	KRUMM <i>et al.</i> , 2000
	Au(111)	-71 à -82	13,70 à 15,82	2	BUDEVSKI <i>et al.</i> , 1996
	Pd	-40 à -54 -54 à -82 -82 à -140	7,72 à 10,42 10,42 à 15,82 15,82 à 27,02	4	BUDEVSKI <i>et al.</i> , 1996
				1	BUDEVSKI <i>et al.</i> , 1996
0				BUDEVSKI <i>et al.</i> , 1996	
Pt	-22 à -32 -50 à -100	4,25 à 6,17 9,65 à 19,30	11 0	BUDEVSKI <i>et al.</i> , 1996 BUDEVSKI <i>et al.</i> , 1996	
Pb	n-Si(111)	-6 à -10	1,16 à 1,93	11	RASHKOVA <i>et al.</i> , 1998
	Ag(111)	-15 à -19	2,89 à 3,67	11	BORT, 1982; BORT <i>et al.</i> , 1983
	Ag(100)	-13 à -18	2,51 à 3,47	13	BORT, 1982; BORT <i>et al.</i> , 1983
	HOPG	-4 à -7	0,77 à 1,35	11	RASHKOVA <i>et al.</i> , 1998
Tl	n-Si(111)	-3 à -7	0,58 à 1,35	18	KRUMM <i>et al.</i> , 2000
Ag	HOPG	-10 à -35	1,93 à 6,76	4	PÖTZSHKE <i>et al.</i> , 1995



## Références citées

- ALLONGUE P., SOUTEYRAND E., 1990.** Metal electrodeposition on semiconductors Part 1: Comparison with glassy carbon in the case of platinum deposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (286), 217-237.
- ALLONGUE P., SOUTEYRAND E., 1993.** Metal electrodeposition on semiconductors Part 2 : Description of the nucleation processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (00), 1-9.
- ANDERSON M. A., GORER S., PENNER R. M., 1997.** A hybrid Electrochemical/Chemical Synthesis of Supported, Luminescent Cadmium Sulfide Nanocrystals. *Journal of Physic Chemistry B*, (101), 5895-5899.
- BINDRA P., GERISCHER H., KOLB D.M., 1977.** Electrolytic Deposition of Thin Metal Films on Semiconductor Substrates. *Journal of Electrochemical Society*, (124), 1012-1018.
- BORT H., 1982.** Elektrolytische Abscheidung von Kadmium und Blei an Silbereinkristalloberflächen im Unter- und Überspannungsbereich, Thèse de Doctorat, Electrochimie, Faculté de Chimie, Université de Karlsruhe, Karlsruhe (Allemagne), 193 pages.
- BORT H., JÜTTNER K., LORENZ W. J., 1983.** Underpotential-Overpotential Transition Phenomena in Metal Deposition Processes. *Electrochimica Acta*, (28), 985-991.
- BRILLSON L. J., 1982.** The Structure And Properties of Metal-Semiconductor Interfaces. *Surface Science Reports*, (2), 123-326.
- BUDEVSKI E., STAIKOV G., LORENZ W. J., 1996.** An Introduction to the initial Stages of Metal Deposition. VCH, Weinheim, Allemagne. 410 pages.
- KRUMM R., GUEL B., SCHMITZ C., STAIKOV G., 2000.** Nucleation and growth in electrodeposition of metals on n-Si(111). *Electrochimica Acta*, (45), 3255-3262.
- LOBO V. M. M., 1989.** Handbook of Electrolyte Solutions Part A. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas. 300 pages.
- PÖTZSCHKE R.T., GERVASI C.A., VINZELBERG S., STAIKOV G., LORENZ W. J., 1995** Nanoscale Studies of Ag Electrodeposition on HOPG(0001). *Electrochimica Acta*, (40), 1469-1474.
- RASHKOVA B., GUEL B., PÖTZSCHKE R. T., STAIKOV G., LORENZ W. J., 1998.** Electrodeposition of Pb on n-Si(111). *Electrochimica Acta*, (43), 3021-3028.