

Leis de Escala e Dimensão Fractal em Filmes Finos: Microscopia de Força Atômica e Voltametria Cíclica

T.G. Souza Cruz

*Laboratório de Optoeletrônica e Materiais
DFA/IFGW/UNICAMP, CP 6165, CEP 13081-970, Campinas, SP
tersio@ifi.unicamp.br*

Resumo

Neste trabalho, superfícies de filmes finos usados como eletrodos são analisadas por duas técnicas diferentes: Voltametria Cíclica e Microscopia de Força Atômica. A partir de um exemplo da literatura, a dimensão fractal da superfície de filmes de óxido de índio e óxido fluoreto de estanho são obtidas por estas duas técnicas e os resultados mostrados como concordantes entre si. Isto torna tais técnicas complementares no estudo destes filmes que podem ser aplicados em diversos dispositivos tecnológicos.

1 Introdução

Embora sempre tenha existido, de uns tempos para cá, a ciência vem verificando um entrelaçamento cada vez maior entre as suas mais diversas disciplinas e, neste nível, um ecletismo mais acentuado entre as sub-áreas. Esta tendência, que reflete nada mais que o “comportamento interdisciplinar” da natureza, faz-se ainda mais presente em áreas afins, como a física, a química e a matemática.

Especificamente, a estreita ligação entre a eletroquímica e a física (supondo que existiu alguma separação entre elas alguma vez) é conhecida desde os primórdios. Mais recentemente, o estudo sistemático de fractais na matemática e os avanços computacional e instrumental na física, vêm permitindo agregar também outras ferramentas eficientes à descrição de sistemas eletroquímicos.

Durante a última década Pajkossy e Nyikos[1-7] desenvolveram um ferramental que permite calcular a dimensão fractal de eletrodos em Voltametria (e em outras técnicas eletroquímicas, como Impedância), e obter várias informações sobre sua superfície. Por outro lado, a Microscopia de Força Atômica (AFM: aqui e no restante do texto, usamos a sigla em inglês), também nos permite calcular esta dimensão, além de nos proporcionar uma “visão” da superfície. Assim, tornou-se bastante interessante trabalhar com as duas possibilidades, seja em termos de comparação de resultados ou no sentido de aumentar o número de informações a respeito do sistema eletroquímico.

Voltametria Cíclica (VC) é uma técnica considerada versátil e relativamente barata, não obstante seja de grande valia na caracterização de sistemas eletroquímicos. Além de fornecer informações importantes acerca da cinética e termodinâmica da transferência de carga [8], ela tem sido usada mais recentemente na análise de eletrodos.

O objetivo deste artigo é mostrar tais possibilidades de complementação entre técnicas diferentes, usando como exemplo um trabalho recente da literatura.

Assim, os primeiros itens têm como objetivo introduzir superficialmente cada conceito e técnica envolvidos. Na parte final, reproduzimos fielmente os resultados de um trabalho muito interessante sobre o assunto, no qual são explorados os conceitos fractais, de Voltametria Cíclica e de micrografias AFM para estudar superfícies de filmes finos usados como eletrodos. O objetivo de tal trabalho é comparar os resultados e descobrir a distribuição de sítios onde as espécies eletroativas sofrem reações de oxidação-redução. Informações como esta são interessantes porque tais filmes podem ser usados em dispositivos (como baterias, por exemplo). Estes dispositivos são fortemente dependentes destas interfaces, seja em nível de contato, ou de área de superfície ativa, ou seja, na qual as espécies efetivamente participantes do processo sofrem as reações esperadas.

Este assunto será tema de nossa tese de doutorado no IFGW, onde estamos trabalhando com filmes finos de MoO_x depositados pela técnica de Vaporização Catódica (*Sputtering*), sob a orientação da prof^a Annette Gorenstein (orientadora) e do prof. M. Kleinke (co-orientador).

2 Fractais

Embora a idéia de objetos com dimensão fracionária seja antiga (desde o século 19, matemáticos como Hausdorff, Cantor, Koch e Sierpinski pensavam na idéia de objetos ou figuras com dimensão fracionária) coube ao matemático polaco-francês Benoit Mandelbrot [9], a tarefa de cunhar a palavra “fractal” para tais objetos. A etimologia vem do latim *fractus*, que significa “fração”, “fragmento”, “irregular ou fragmentado,” etc.

Em 1975, Mandelbrot já tinha popularizado uma teoria sobre a geometria dos fractais (por isso é considerado como o pai da geometria fractal moderna) e o assunto rapidamente despertava o interesse de outras ciências e até da arte. Com o advento dos computadores modernos, as mais diferentes espécies de curvas fractais podem ser desenhadas e, embora haja uma certa polêmica a respeito,

consideradas como artísticas. Já na física, modelos utilizando os conceitos de geometria fractal podem ser encontrados em diversas áreas (estado sólido, hidrodinâmica, etc). Para citar exemplos, há modelos fractais para deposição de filmes finos por MBE [10] (*Molecular Beam Epitaxy*), por Vaporização Catódica (*Sputtering*) [11] e outras técnicas. O interesse por fractais nessa área foi impulsionado ainda pela possibilidade de se analisar superfícies utilizando microscópios de alta resolução, como AFM, STM (*Scanning Tunneling Microscope*) e outras.

3 Dimensão Fractal

Existem várias definições de fractal. Talvez a mais simples seja a que diz respeito à condição de auto-similaridade ou auto-afinidade geométrica do objeto. Assim, um fractal é aquela figura (ou qualquer forma geométrica) que se mostra “invariante” (nos termos a seguir) quando é observada em escalas diferentes [12]. A partir de exemplos, podemos visualizar tal afirmação. No primeiro exemplo (figura 1.a), temos o Triângulo de Sierpinski.

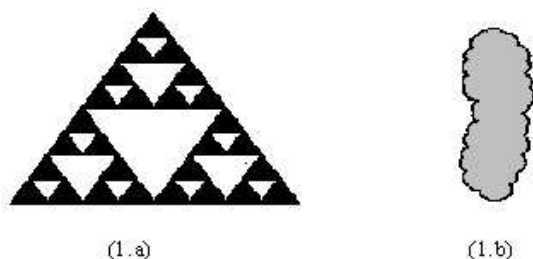


Figura 1: (a): Triângulo de Sierpinski (fractal auto-similar) (b) nuvem (seu contorno é um fractal auto-afim)

Sua geometria triangular é constituída por mini-triângulos que são cópias perfeitas da forma completa da figura. Assim, se fizermos uma ampliação (*zoom*) numa parte qualquer, veremos algo idêntico à figura como um todo. Neste caso, dizemos que esta é uma figura fractal **auto-similar exata** ou simplesmente **auto-similar**. Existem fractais, contudo, que são igualmente formados por mini-cópias, mas estas são anisotrópicas, ou seja, não mantêm fixas as proporções originais. Ao passarmos de uma escala para outra maior, observamos que o tamanho destas cópias não aumenta *uniformemente* em todas as direções espaciais. Neste caso, os fractais são chamados de **auto-afins**. Na figura (1.b), o contorno da nuvem faz dela um fractal auto-afim. Por outro lado, dizemos que esta auto-afinidade é definida por suas características estatísticas, ou seja, a fronteira da nuvem mantém uma correlação estatística quando observada em diferentes escalas.

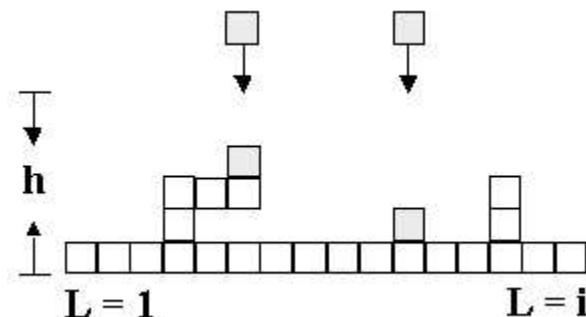


Figura 2: Esquema representando a formação de uma superfície. Neste modelo as partículas se fixam onde atingem a superfície, sem qualquer difusão.

A natureza está repleta de fractais. O perfil da costa de um país, uma árvore e suas folhas, rochas e nuvens são exemplos de formas fractais. Além das naturais, muitas outras figuras fractais podem ser construídas facilmente com a ajuda de computadores.

Uma característica de toda figura fractal é sua dimensão semi-inteira. Das várias maneiras existentes para se definir dimensão fracionária, vamos utilizar a mais comum, chamada de **dimensão de similaridade** ou **dimensão de Hausdorff** (d_f). Imaginamos uma figura qualquer num espaço de fase com dimensão D . Podemos preencher todo o espaço desta figura com $N(\epsilon)$ pequenos cubos D -dimensionais de lados ϵ . Assim, podemos definir d_f como:

$$d_f = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\epsilon)}{\ln(1/\epsilon)} \quad (1)$$

4 Leis de Escala e Rugosidade

Na análise da morfologia de uma superfície, torna-se essencial o conceito de escala. Este conceito vem sendo utilizado pela mecânica estatística moderna para demonstrar os chamados comportamentos universais de escala, ou seja, mostrar que sistemas que aparentemente são diferentes, apresentam um comportamento de escala em comum. Existem, portanto, certas “leis de escala” que são básicas e independentes de muitos detalhes desses sistemas. Assim, se imergirmos cuidadosamente um papel toalha num recipiente de café e analisarmos o perfil da interface, encontraremos certos expoentes de escala ligados à rugosidade que são os mesmos encontrados se variarmos certos parâmetros da experiência, como tipo de papel, concentração do café, ou mesmo se trocarmos este por tinta. Essas mudanças não interferem, então, nas propriedades de escala do perfil. A caracterização de sistemas através de expoentes globais leva à definição de classes de universalidade: dois sistemas pertencem à mesma classe universal se podem ser descritos pelo mesmo

expoente de escala (adiante serão apresentados três expoentes de escala: de crescimento, de rugosidade e dinâmico). Em outras palavras, este tipo de descrição é uma tentativa de evidenciar novas “simetrias” embutidas em sistemas aparentemente distintos. Espera-se que sistemas pertencentes à mesma classe de universalidade possam ser descritos por leis de formação semelhantes.

No caso de superfícies, um conceito importante é a medida de sua rugosidade. Na figura (2) é mostrado um esquema simples que representa partículas atingindo uma superfície unidimensional. Cada quadrado representa uma partícula. A dimensão horizontal é formada de L quadrados.

A função $W(L,t)$ que caracteriza a rugosidade da superfície é chamada de largura da interface (*interface width*) e é definida como:

$$W(L,t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i,t) - \bar{h}(i,t)]^2} \quad (2)$$

Nesta equação, $h(i,t)$ é a altura da coluna i (posição horizontal) no instante t e $\bar{h}(i,t)$ a sua média neste instante, ou seja:

$$\bar{h} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i,t) \quad (3)$$

Se a taxa de deposição (número de partículas chegando em um sítio) é constante, então podemos esperar que:

$$\bar{h}(t) \approx t \quad (4)$$

O crescimento de uma superfície apresenta em geral duas etapas; uma inicial, com forte variação de $W(L,t)$, seguida de uma saturação do valor da largura da interface, quando $W(L,t) \sim W_{sat}$. Um gráfico típico da evolução temporal de $W(L,t)$ possui, portanto, duas regiões distintas, separadas por um tempo de saturação t_x (*crossover time*). Tal saturação ocorre por força da existência de correlações no sistema.

Para tempos menores que t_x , $W(L,t)$ aumenta com uma potência do tempo:

$$W(L,t) \approx t^\beta [t < t_x] \quad (5)$$

O expoente β é chamado de expoente de crescimento e descreve a dependência temporal do processo de formação da superfície.

Para tempos maiores que t_x , existe uma lei de potência relacionando a largura da interface e o tamanho da área analisada (número de colunas L). A relação é expressa por:

$$W_{sat} \approx L^\alpha [t > t_x] \quad (6)$$

O expoente α que caracteriza a rugosidade na interface saturada é chamado de coeficiente de rugosidade.

O tempo de transição entre as duas etapas também depende do tamanho do sistema L que está sendo analisado, e apresenta a seguinte relação de escala:

$$t_x(L) \sim L^z \quad (7)$$

sendo que z é chamado de expoente dinâmico.

Os expoentes α , β e z não são independentes. Family e Vicsek [13] demonstraram que as várias curvas de um gráfico log-log de $W \times t$ para sistemas de tamanhos L diferentes, podem ser “colapsadas” numa única curva.

Este resultados sugerem que:

$$\frac{W(L,t)}{W_{sat}} \approx f\left(\frac{t}{t_x}\right) \quad (8)$$

ou seja, que $W(L,t)/W_{sat}$ é função apenas de t/t_x .

Substituindo (6) e (7) em (8), obtemos a chamada relação de escala de Family-Vicsek [13]:

$$W(L,t) \approx L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (9)$$

Fazendo $x = t / L^{\frac{\alpha}{\beta}}$, temos [13]:

$$\begin{aligned} f(x) &= x^\beta \text{ para } x \ll 1 \\ f(x) &= \text{constante para } x \gg 1 \end{aligned} \quad (10)$$

Tomando as equações (5) e (6) para $t = t_x$, teremos:

$$W(t_x) \approx L^\alpha \quad (11)$$

implicando em $t_x^\beta \approx L^\alpha$. Concordando esta relação com (7), chegamos a:

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \quad (12)$$

A última equação é uma lei de escala válida para qualquer processo de crescimento que obedeça à relação de escala de Family-Vicsek [9].

5 Técnicas Experimentais de Determinação da Dimensão Fractal de Filmes Finos.

5.1 Microscopia de Força Atômica

Os componentes básicos do microscópio AFM estão mostrados na figura (3). Inicialmente, a amostra é colocada sobre um piezoelétrico – um dispositivo que sofre deslocamentos micrométricos quando uma tensão é aplicada entre seus terminais. Uma área desta amostra é varrida por uma agulha (*probe tip*) e a contínua interação desta com a superfície gera tensões que movimentam o piezoelétrico. Um feixe de laser incidindo sobre o braço (*cantilever*) da agulha é refletido para um detetor que, por sua vez, gera um sinal, o qual é captado pelo sistema computacional para transformá-lo numa micrografia (imagem). A partir da micrografia, um programa computacional específico é usado para calcular a dimensão fractal.[7,14,15]

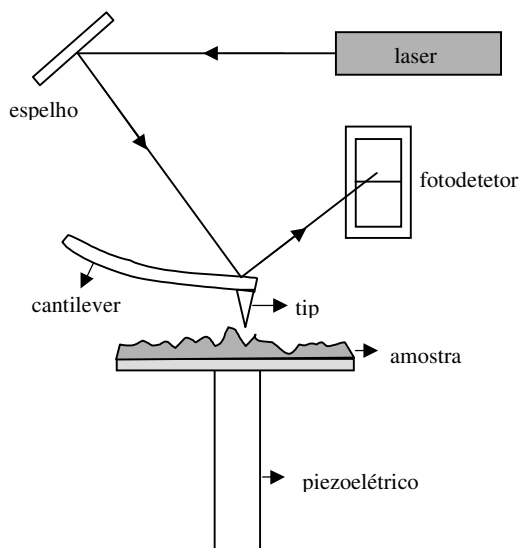


Figura 3: Esquema do AFM

Cabe lembrar que, além destas técnicas, várias outras têm sido usadas para a determinação da dimensão fractal de superfícies. Como exemplos temos STM [16], Refletância de Raios-X [17,18] (X-Ray Reflectivity), Difração de Elétrons [19,20] e Espalhamento de Fótons ou Neutrons.[16-23]

5.2 Voltametria Cíclica

O princípio básico da Voltametria Cíclica [8] constitui em provocar reações do tipo oxi-redução na superfície de um eletrodo através da aplicação de um potencial cíclico (usando-se um potenciostato). Numa cela eletroquímica, onde estão presentes num eletrólito, o solvente e o sal com as espécies eletroativas, o potencial do eletrodo de trabalho (ET) com relação ao eletrodo de referência (ER) é varrido entre dois valores fixos, um máximo e um mínimo, com velocidade de varredura v constante. A resposta – a corrente – é coletada entre o ET e o contra-eletrodo (CE).

Um esquema de uma cela eletroquímica típica e seus componentes estão mostrados na figura (4). O ET é o próprio filme e em sua superfície ocorre a reação esperada. O CE é um eletrodo auxiliar usado para balancear o processo (se no ET ocorre redução, no CE ocorre oxidação, por exemplo). O ER, como já dito, é um eletrodo usado para servir como referência na aplicação do potencial no ET.

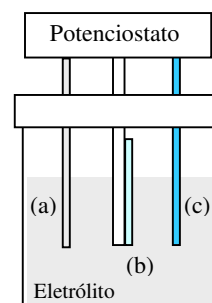


Figura 4: Cela eletroquímica típica (a) ER, (b) ET (filme) e (c) CE.

A figura (5) mostra uma esquematização de um caso específico da técnica – o da corrente limitada pela difusão. Este processo (chamado de “método da corrente de pico”) é usado no cálculo da fractalidade das superfícies de amostras, conforme veremos adiante.

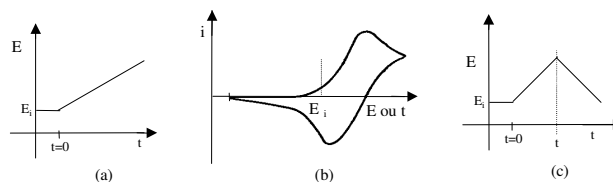


Figura 5: Esquematização da Voltametria Cíclica

É considerado, inicialmente, que há somente espécies oxidadas no eletrólito e que nenhuma corrente flui pelo sistema. Quando o potencial do eletrodo de trabalho (potencial químico do material) torna-se mais negativo (sempre em relação ao eletrodo de referência), as espécies oxidadas começam a ser reduzidas na superfície, ou seja, x

= 0. Isto causa um aumento do fluxo destas espécies para esta região, com o conseqüente aumento (exponencial) da corrente i (figura 5.b). Quando o potencial é suficientemente negativo, a concentração na superfície vai para zero e a corrente alcança um valor máximo, i_p . Em seguida, a corrente, comandada pela difusão, começa a cair, dando forma ao pico (catódico, na figura 5.b). Quando a varredura de potencial é invertida (varredura anódica) no instante t_i (figura 5.c), tem-se a formação do pico anódico, por um raciocínio inverso.

A análise do voltamograma (figura 5.b) pode dar informações interessantes a respeito da termodinâmica e da cinética da transferência eletrônica na interface eletrodo/solução.

A incorporação da fractalidade de eletrodos em estudos eletroquímicos foi sugerida nos trabalhos pioneiros de de Levie [24-26] e outros [27,28], e mais recentemente, nos trabalhos de Pajkossy e Nyikos.[1-7] Estes últimos autores usaram argumentos de escala em processos difusionais para a superfície do eletrodo, resumidos a seguir.

Em um eletrodo de geometria convencional, os autores mostraram [31] que a transformação de escala espacial $x \rightarrow \beta x$ deve ser acompanhada da transformação temporal $t \rightarrow \beta^2 t$, de modo a manter a invariância das equações e das condições de contorno que descrevem o processo difusional. O fluxo, nesta transformação, é proporcional à β^{-1} (primeira lei de Fick [36]). A corrente i é obtida multiplicando-se o fluxo pela área A (que se transforma segundo $A \rightarrow \beta^2 A$), e a lei de escala para a corrente $i(x, t)$ é:

$$i_c(\beta, \beta^2 t) = \beta^{-1} i_c(1, t) \quad (\text{caso clássico}) \quad (13)$$

com o índice c se referindo ao caso clássico (eletrodo não fractal).

No caso de eletrodos fractais, e para a situação em que o deslocamento das partículas que difundem é pequeno (partículas perto do eletrodo), as características geométricas locais da superfície dominam o processo. Neste caso a transformação de escala da área é $A \rightarrow \beta^{d_f} A$ (d_f é a dimensão fractal do eletrodo) e a lei de escala para a corrente i_f é:

$$i_f(\beta, t) = \beta^{d_f - 1} i_f(1, t) \quad (14)$$

Contudo, para partículas longe do eletrodo, as características locais não devem influir, e espera-se que:

$$i_c(\beta, t) = i_f(\beta, t) \quad (15)$$

Destas equações, é possível encontrar que [31]:

$$i \propto t^{-\alpha} \quad (16)$$

$$\text{com } \alpha = \frac{d_f - 1}{2}$$

Os autores estudaram as implicações deste comportamento em eletrodos submetidos à técnicas diversas como Cronoamperometria [37-39] e Impedância [40,41]. Interessa-nos particularmente a técnica de VC. A relação corrente/potencial (i/E) pode ser obtida numericamente, através da equação [36]:

$$C_o(0, t) = C_o^b - [nFA(\pi D_o)^{1/2}]^{-1} \int_0^t i(\tau)(t - \tau)^{-1/2} d\tau \quad (17)$$

sendo que $C_o(0, t)$ é a concentração das espécies oxidadas ao tempo t e na superfície A do eletrodo, C_o^b é a concentração "bulk" das espécies oxidadas (concentração inicial do eletrólito), n é o número de elétrons por espécie transferidos, D_o é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{seg}$) das espécies oxidadas e F é a constante de Faraday.

A integral nesta expressão é a Transformada de Riemann-Liouville (TRL) de ordem $q = -1/2$, para a corrente. Pajkossy e Nyikos propuseram, usando novamente argumentos de invariância, que a única modificação essencial entre o caso fractal e o caso convencional é que a TRL de ordem $q = -1/2$ deveria ser substituída por uma TRL de ordem $q = -\alpha$. Os autores simularam um experimento de VC para um eletrodo fractal com $d_f = 2,465$ e calcularam a TRL tanto de ordem $q = -1/2$ como de ordem $q = -0,732$ (valor esperado de α para esta dimensão fractal). Os resultados obtidos mostram que a transformação de ordem $q = -0,732$ leva à forma esperada da TRL, em contraposição ao resultado obtido para $q = -1/2$. Os mesmos autores também produziram um eletrodo de ouro com dimensão fractal $d_f = 1,465$ e realizaram experimentos de VC, demonstrando também experimentalmente a necessidade de uma RLT de ordem $q = -\alpha$.

Nos dois casos acima citados, a fractalidade do eletrodo era conhecida, e, portanto, era também conhecida a ordem adequada da RLT.

M. Strømme [42] aplicou o método acima descrito no estudo de eletrodos reais, e relatou que o processo de minimização de áreas envolvido produzia grandes incertezas no valor de d_f . Ela propôs que uma metodologia mais simples, e consistente com o tratamento fractal seria a análise direta da corrente de pico numa VC. A forma funcional da corrente de pico com a velocidade de varredura é, para eletrodos lisos [36]:

$$i_p \propto v^{1/2} \quad (18)$$

No caso de eletrodos com superfícies fractais, esta relação se transforma em:

$$i_p \propto v^\alpha \quad (19)$$

onde α está relacionado à dimensão fractal d_f por:

$$\alpha = \frac{d_f - 1}{2} \quad (20)$$

Por este método, a determinação da dimensão fractal consiste, portanto, em construir um gráfico i_p versus v em escala logarítmica, obter o α (coeficiente angular da reta) e, finalmente, calcular d_f usando a equação (20).

6 Resultados da Literatura

A seguir mostraremos resultados obtidos por Strøme através de VC (processo de oxi-redução do par ferro/ferricianeto de potássio), usando a expressão (20) e por AFM.

A figura (6) mostra o gráfico do valor do pico de corrente em função da velocidade de varredura do potencial, em escala logarítmica. Os valores de d_f (calculados através das equações (19) e (20)), da dimensão fractal estão mostrados na figura.

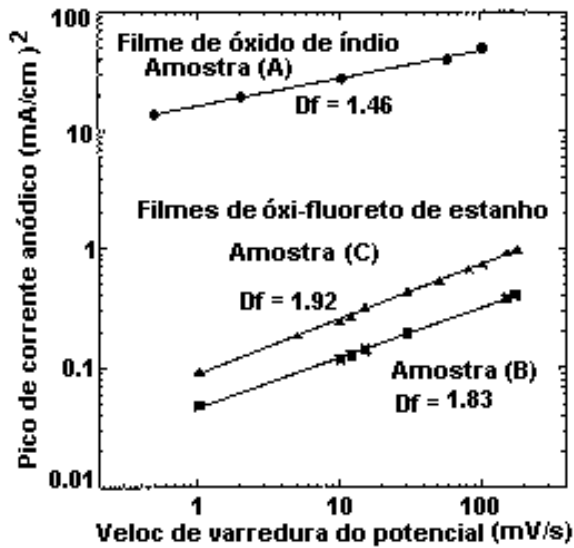


Figura 6: Pico de corrente x velocidade de varredura do potencial.

As varreduras no AFM foram feitas em áreas de $1 \times 1 \mu\text{m}$ a $50 \times 50 \mu\text{m}$ com resolução de 512×512 pixels. A figura (7) mostra duas micrografias feitas em áreas de $10 \times 10 \mu\text{m}$, uma da amostra de óxido de índio (amostra A) e outra para o óxi-fluoreto de estanho (amostra C). Visualmente podemos notar que ambas apresentam claras

evidências de “montanhas” ou protusões (*hillocks*) nas suas superfícies.

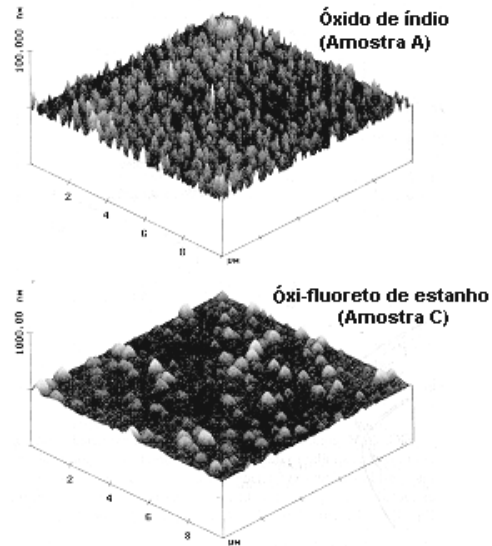


Figura 7: Micrografias AFM da superfície das amostras A (em cima) e C (em baixo). A área varrida foi $10 \times 10 \mu\text{m}$.

Para calcular a dimensão fractal dos eletrodos, um programa computacional associado ao AFM conta o número N de protusões e relaciona-o com raios R dessas protusões. É graficado, então, N versus R , com escalas logarítmicas, e o ajuste da curva deste gráfico está relacionado com a dimensão fractal d_f pela equação [9]:

$$N \propto R^{d_f} \quad (21)$$

A figura (8) mostra o gráfico $N \times R$ e as curvas ajustadas. O coeficiente angular das curvas são as dimensões fractais da distribuição de protusões nas amostras analisadas.

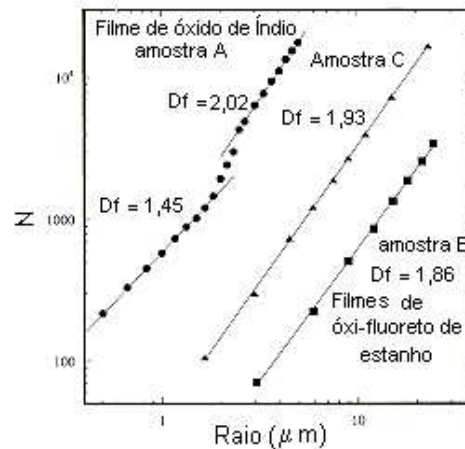


Figura 8: Número N de protusões ou montanhas em função de R . A dimensão fractal foi obtida ajustando a curva.

Tabela 1: Resultados obtidos por Voltametria Cíclica e por AFM⁴².

Técnica	Óxido de Índio (A)	Óxi-fluoreto de Estanho (B)	Óxi-fluoreto de Estanho (C)
Voltametria Cíclica	$d_f = 1,46$	$d_f = 1,83$	$d_f = 1,92$
AFM	$d_f = 1,45$	$d_f = 1,86$	$d_f = 1,93$

Para as amostras de oxi-fluoreto de estanho (B e C), o gráfico apresenta curvas com apenas uma inclinação, ou seja, com apenas uma dimensão fractal. Já para o óxido de índio (amostra A), a curva apresenta duas inclinações. Nesta curva, observamos que a transição de uma dimensão para outra ocorre em um raio de $2\mu\text{m}$, aproximadamente. O valor 2,02 da dimensão para $R > 2\mu\text{m}$ é tão próximo de 2 que podemos concluir que a distribuição das protusões desta amostra, nesta escala, não apresenta dimensão fractal.

Para valores de $R < 2\mu\text{m}$, contudo, a dimensão fractal obtida está em boa concordância com os valores calculados pela Voltametria Cíclica. Para as amostras B e C, os valores de D_f obtidos por esta técnica também estão em bom acordo com aqueles alcançados pelo método da corrente de pico da VC. As diferenças entre estes não foram maiores que 7%.

Concluindo, mostramos neste texto, interessantes resultados da literatura que são possibilitados pela interação entre novas ferramentas no estudo da física de superfícies. Em particular, vimos que a análise de superfícies de filmes finos por VC e AFM produzem resultados satisfatoriamente concordantes (ver tabela).

Conforme já dito, isto é uma boa notícia em termos de acúmulo de informações obtidas de formas diferentes e de complementação dessas informações.

Agradecimento: à Fapesp pelo suporte financeiro.

7 Bibliografia

- [1] T. Pajkossy and L. Nyikos, *Electrochim. Acta* **34**, 181 (1989).
- [2] A. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* **30**, 1533 (1985).
- [3] A. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* **31**, 1347 (1986).
- [4] T. Pajkossy and L. Nyikos, *Electrochim. Acta* **34**, 171 (1989).
- [5] T. Pajkossy and L. Nyikos, *Phys. Rev. B* **42**, 709 (1990).
- [6] T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.* **364**, 111 (1994).
- [7] T. Pajkossy, A. P. Borosy, A. Imre, S. A. Martemyanov, G. Nagy, R. Schiller, and L. Electroanal. Chem. **366**, 109 (1992).
- [8] A. Gosser, David K., *Cyclic Voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms*, (VHC Publishers, Inc., 1994)
- [9] A. Mandelbrot, Benoit M, *Fractals, Form, Chance and Dimension*, W. H. Freeman and Company, 1977.
- [10] A. Govind P. Agrawal, *Semiconductor Lasers*, Van Nostrand, 1993.
- [11] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [12] Addison, Paul S., *Fractals and Chaos an Illustrated Course*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1997).
- [13] F. Family & Vicsek, *J. Phys.* **A18**, L75 (1985).
- [14] J. M. Williams, T.P. Beebe Jr, *J. Phys. Chem.*, **97** 6249 (1993).
- [15] M. V. H. Rao, B. K. Mathur, K.L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.*, **65** 124 (1994).
- [16] R. C. Salvezza, L. Vazquez, P. Herrast, P. Ocon, J. M. Vara, Arvia, *Europhys. Lett.*, **20**, 727 (1992).
- [17] H. You, R. P. Chiarello, H. K. Kim, K. G. Vandervoort, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 2900 (1994).
- [18] C. Thompson, C. Palasantzas, Y. P. Feng, S. K. Sinha, J. Krim, *Phys. Rev.* **B49**, 4902 (1993).
- [19] Y.-L. He, H.-N. Tang, T.-M. Lu, G.-C. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3770 (1992).
- [20] J. Chevrier, V. Le Thanh, R. Buys, J. Derrien, *Europhys. Lett.* **16**, 737 (1991).
- [21] J.E. Martin, A.J. Hurd, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 61 (1987).
- [22] P. Dumas, R. Bouffakhreddine, C. Amra, O. Vatel, E. Andre, R. Galino, F. Salvan, *Europhys. Lett.* **22**, 712 (1993).
- [23] T. Yoshinobu, A. Iwamoto, H. Iwsaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L67 (1994).
- [24] R. de Levie, *Electrochim. Acta* **8**, 751 (1963).
- [25] R. de Levie, *Electrochim. Acta* **9**, 1231 (1964).
- [26] R. de Levie, *Electrochim. Acta* **10**, 113 (1963).
- [27] G. J. Brug., A. L. G. van Feden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275 (1984).

- [28] A. Le Mehaut, A. de Guibert, M. Delaye, C. Filippi, C. R. hebd. Sèanc. Acad. Sci. **294**, 385 (1982).
- [29] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, (Wiley, New York, 1980).
- [30] P. Ocon, P. Herrasti, L. Vazquez, R. C. Salvarezza, J. M. Vara, A. J. Arvia, J. Electroanal. Chem. **319**, 101 (1991).
- [31] A. Imre, T. Pajkossy, L. Nyikos, Acta Metall. Mater **40**, 1819 (1992).
- [32] T. Pajkossy, J. Electroanal. Chem. **300**, 1 (1991).
- [33] M. M. Gomes, L. Vazquez, R. C. Salvarezza, J. M. Vara, Arvia, J. Electroanal. Chem. **317**, 125 (1991).
- [34] G. L. M. K. S. Kahanda, M. Tomkiewicz, J. Eletrochem. Soc. **137**, 3423 (1990).
- [35] M. Strømme, G. A. Niklasson, and C.G. Granqvist, Solid State Communication **96**, 151 (1995).