

TAVOLA ROTONDA
SULLA CRESCITA DEI CRISTALLI

A) MEMORIE ORIGINALI

FEDERICO BEDARIDA (*)

LA CRESCITA DEI CRISTALLI

RIASSUNTO. — Vengono riportate alcune considerazioni generali sulla crescita dei cristalli illustrandole con alcuni risultati sperimentali.

ABSTRACT. — Some general informations on crystal growth theory are given along with some experimental results.

Introduzione.

Il problema della crescita dei cristalli è stato consapevolmente affrontato in epoca molto recente, ma nei suoi termini essenziali è ancora oggi poco chiaro. Non esiste infatti una teoria generale che ci permetta di ottenere risultati con una approssimazione soddisfacente, anche se i lavori di valentissimi teorici in tutto il mondo hanno allargato e approfondito le nostre conoscenze.

Lo sviluppo di un cristallo reale è tanto complesso che oggi non siamo in grado di spiegarlo se non affrontando il problema da punti di vista molto particolari e restrittivi: certi fenomeni possono essere spiegati in termini cinetico molecolari, altri con la teoria delle dislocazioni; la morfologia di un cristallo è condizionata dalla sua struttura, dalla distribuzione dei difetti e dai piani di contatto dei geminati, dalla velocità di crescita che varia da cristallo a cristallo, dipende dal momento in cui la crescita è cessata ed è poi funzione delle condizioni ambiente variabili nel tempo anche in modo irregolare, soprattutto nei fenomeni naturali; le condizioni ambiente sono poi la somma di tanti fattori quali pressione, temperatura, grado di disequilibrio (soprasaturazione, sovraraffreddamento), PH ecc.; materiali estranei hanno un'influenza determinante e ancora misteriosa: le impurezze

(*) Istituto di Mineralogia dell'Università di Genova.

possono essere selettivamente assorbite dalle facce accelerando o ritardando la crescita e alterando l'energia superficiale.

E' quindi impossibile praticamente tenere in conto tutti questi fattori, per cui si deve semplificare il problema. Se questo viene affrontato da un punto di vista sperimentale, la distribuzione dei difetti interni e superficiali, gli spigoli e i vertici forniscono però all'esterno del cristallo una topografia peculiare microscopica e submicroscopica da cui è possibile desumere informazioni sulla crescita e sulle sue variazioni nel tempo, da quelle più fini a quelle più grossolane. Di qui l'interesse fondamentale che per lo studio dei fenomeni di crescita è costituito dalle superfici, considerate come imperfezioni. Nella lista delle imperfezioni possiamo a maggior ragione mettere gli spigoli e i vertici in quanto zone atipiche del reticolo. Questo vale soprattutto per i mineralisti che devono in generale studiare cristalli già formati.

Parlando di cristalli di solito non si fa distinzione tra cristallo singolo e cristallo geminato, mentre molto spesso i cristalli che studiamo sono in realtà dei poligeminati, fatti di tante piccole unità lievemente disorientate le une rispetto alle altre. In una trattazione generale sarebbe utile dire qualcosa anche sui geminati, che di solito nei testi classici venivano presentati in un modo un po' affrettato. Questo argomento verrà tralasciato per ragioni di concisione. In questa nota introduttiva ho pensato di richiamare soprattutto nozioni di ordine generale, citando ogni tanto alcuni casi particolari di cui ho una conoscenza diretta, nè mi soffermerò sulle teorie di crescita del cristallo ideale perfetto e del cristallo ideale imperfetto.

La crescita.

La crescita dei cristalli può avvenire in tanti modi: da un gas, da un fuso, da una soluzione che è possibile assimilare a un fuso e anche allo stato solido in un policristallo e nelle trasformazioni di un cristallo polimorfo.

Fu Wulff che per primo, mettendo un cristallo di un sale cubico in una soluzione liquida dello stesso sale, constatò che il cristallo cresceva per sovrapposizione di strati e misurò le velocità relative di crescita delle facce.

Oggi il tipico accrescimento a strati di un cristallo viene considerato come una forma di epitassia, perchè, nella maggioranza dei casi,

se il cristallo non ha subito ulteriori vicissitudini nella sua storia, ogni nuovo strato si può distinguere da quello contiguo. Si tratta in generale di strati che rappresentano superfici a indici semplici. Con il termine epitassia s'intende dunque oggi la cristallizzazione orientata inclusa la solita crescita a strati dei monocristalli.

Questi strati epitassici possono avere spessori variabilissimi a seconda delle condizioni di crescita: da poche decine di Å a centinaia di millimicron e anche più. Si vedano in proposito le figure 1 e 2.

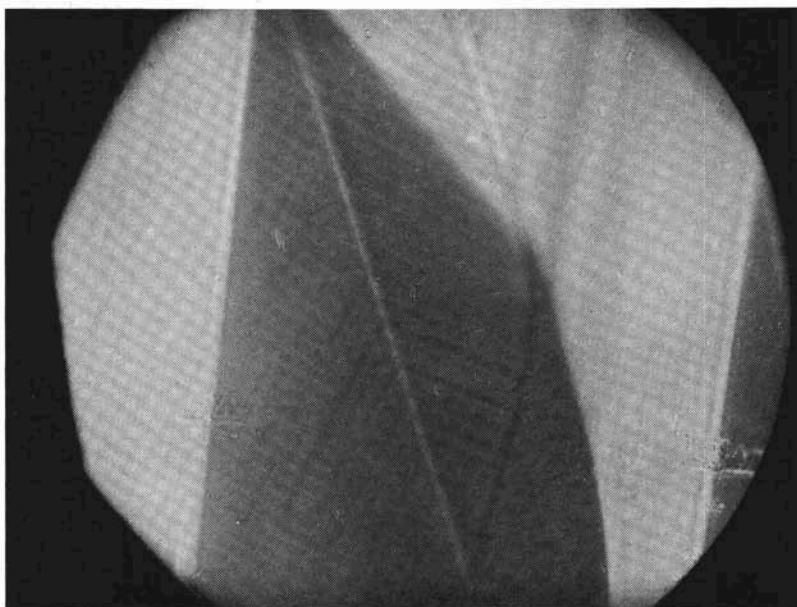


Fig. 1. — Strati di crescita su una superficie di diamante naturale. Lo spessore dello strato è di circa 30 Å ed è stato misurato interferometricamente. Contrasto di fase. 1000 ×.

Le figure di corrosione hanno un contorno geometrico che è equivalente a quello delle figure di crescita con l'ovvia differenza che le prime sono depressioni mentre le seconde sono rilievi.

Marcelin e Kowarsky nel 1918, e nel 1935 rispettivamente, furono credo i primi a misurare gli spessori degli strati su cristalli traspa-

renti durante la loro crescita. I cristalli crescevano secondo piastrine sottilissime che davano colori di interferenza. Le discontinuità di spessore producevano una discontinuità di colore, denunciando la presenza di strati che si spostavano sulla faccia del cristallo.

Furono misurati strati di alcune decine di Å.

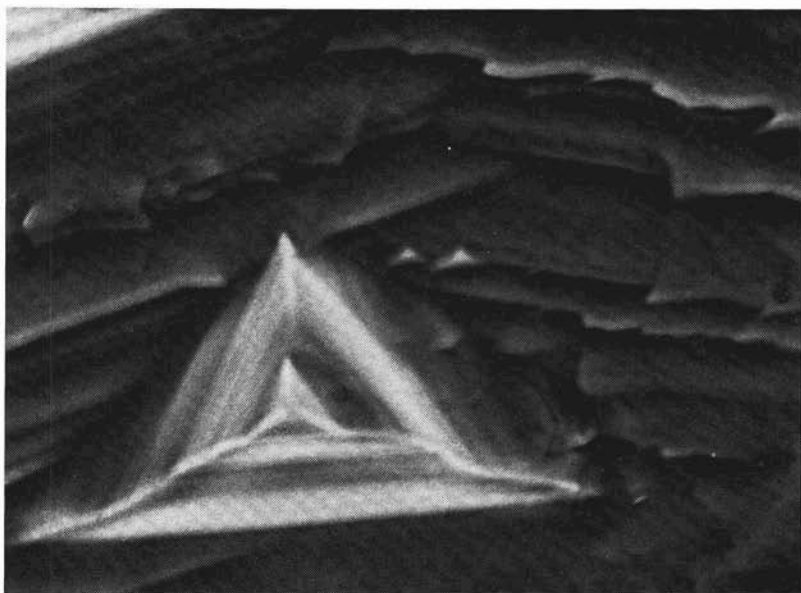


Fig. 2. — L'individualità degli strati nel diamante è dimostrata in questo diamante corroso. Ogni strato è distinguibile da quello contiguo. Contrasto di fase. 1000 \times .

Gli strati di crescita di un cristallo (che abbia finito di crescere) si possono oggi misurare in riflessione con varie tecniche interferometriche molto precise. Gli strati si devono presentare non completi, cioè a gradinata e per migliorare la nitidezza delle immagini è utile argentare sotto vuoto le superfici che siano poco riflettenti. Chi fosse interessato al problema può consultare i testi classici di ottica interferometrica di S. Tolansky (1960) e di M. Françon (1961).

Con uno di questi metodi Ichiro Sunagawa (1960, 1962) lavorando con Tolansky fu in grado di misurare l'altezza di finissimi scalini di

alcune spirali di crescita su facce (0001) di ematite che risultò essere la metà del lato della cella elementare. Questo era in contrasto con quanto fin'allora si credeva che l'altezza degli scalini delle spirali di crescita, che sono connessi con le dislocazioni dovesse essere pari al lato della cella elementare o a un suo multiplo intero. Un interferogramma tipico è riportato in figura 5. Dalla disposizione geometrica



Fig. 3. — Veduta generale d'insieme, di cui la fig. 2 è un particolare. La corrosione ha generato un grande foro a contorno pseudoesagonale. Contrasto di fase. $335\times$.

delle frange è possibile ricavare informazioni anche molto dettagliate sulla topografia di una superficie, segnatamente sui dislivelli, di cui la microscopia normale non fornisce informazioni.

Modificando ulteriormente i metodi interferometrici e sfruttando la luce di un laser, si è messo a punto in questo Istituto in stretta collaborazione con l'Istituto di Fisica un nuovo metodo interferometrico che fa interferire la luce riflessa da una superficie usando come referenza la superficie stessa. A questo modo non solo si hanno le solite informazioni sulla superficie dalla intensità, ma si hanno ulte-

riori informazioni anche sulla derivata della fase del fronte d'onda della luce. Con i metodi precedenti queste informazioni non era possibile ottenerle.

Note le velocità di crescita di un certo numero di facce è facile costruire un diagramma geometrico abbastanza semplice per predire quali facce si formeranno e quali scompariranno durante il processo di crescita: scompariranno le facce con alta velocità di crescita e re-

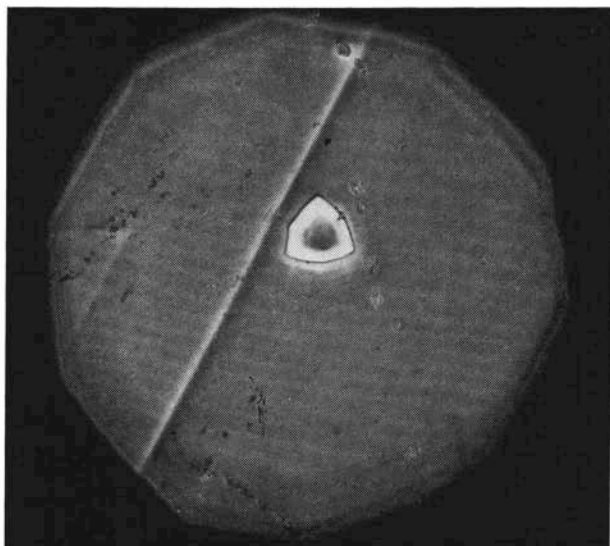


Fig. 4. — Figura di crescita analoga per contorno geometrico a quella di fig. 3. Lo spessore del piano di crescita è di poche decine di Angstrom. Contrasto di fase. $750\times$.

steranno quelle che crescono adagio. L'esperimento che prova quanto detto è molto noto: s'immerge una sferetta ricavata da un cristallo in una sua soluzione, la sfera da principio si scioglie un poco perchè la sua superficie è in una situazione di non equilibrio, formando un certo numero di faccette piane, poi il cristallo ricomincerà a crescere; certe faccette scompariranno per fare posto a altre (quelle a densità reticolare più alta) che si ingrandiranno.

Vale cioè la regola generale: la velocità di crescita di una faccia è inversamente proporzionale alla sua densità reticolata o se vogliamo alla distanza interplanare.

Questa è in sostanza la legge di Bravais: le facce hanno una importanza relativa direttamente proporzionale alla distanza tra piani reticolari paralleli.

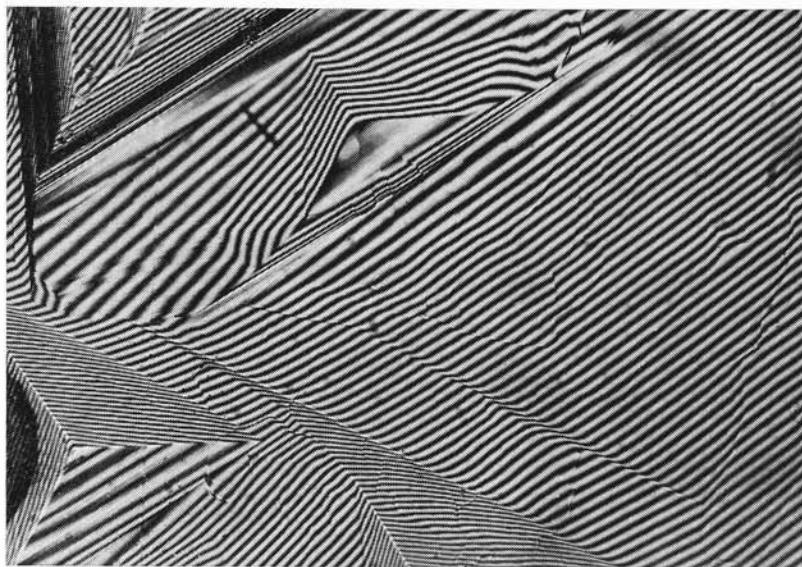


Fig. 5. — Interferogramma. Dalla disposizione geometrica delle frange è possibile ricavare informazioni molto dettagliate sulla topografia della superficie, in particolare sui dislivelli. 500 \times .

L'importanza di una faccia viene definita in funzione di tre fattori:

- 1) la frequenza con cui questa faccia si presenta;
- 2) la sua area: una faccia è tanto più importante quanto più la sua area è estesa;
- 3) la possibilità di ottenerla per sfaldatura.

Ma la legge di Bravais presenta troppe eccezioni. Donnay e Harker (1937) la modificarono tenendo conto per le traslazioni elementari anche delle elicogire e degli slittopiani. La legge modificata suona così: l'importanza morfologica di una faccia cristallina è inversa-

mente proporzionale alla sua area reticolare se il reticolo è primitivo e la simmetria del gruppo spaziale non contiene elicogire e slittopiani. Reticoli non primitivi, elicogire e slittopiani modificano l'importanza morfologica delle facce e nella formula per calcolare l'area reticolare gli indici delle facce devono essere sostituiti dagli indici multipli del più basso ordine di riflessione dei raggi X compatibile con la simmetria del gruppo spaziale.

Questa nuova legge include la precedente legge di Bravais come caso particolare: è in sostanza una sua estensione in quanto analogamente formulata su basi puramente geometriche. Esiste poi una ulteriore modificazione dovuta a Donnay e Donnay. Ma anche questa generalizzazione, per quanto buona sottostà a un numero notevole di eccezioni perchè non tiene conto dei fattori fisico chimici della crescita che in concreto la condizionano.

Un ulteriore e determinante passo avanti è stato fatto da Hartman e Perdok (1955), che nella relazione tra morfologia e struttura tennero conto delle energie relative delle facce.

Invece dell'energia superficiale presero in considerazione l'attachment energy che è definita come l'energia di legame rilasciata quando una building unit si attacca a una faccia cristallina. Ma dopo di me il Prof. Hartman stesso, che ci onoriamo di avere tra i partecipanti a questa nostra tavola rotonda, illustrerà le basi teoriche e i risultati dei suoi studi sulle relazioni tra struttura e morfologia dei cristalli.

I primi studi sulla crescita a strati vennero fatti su cristalli che si formavano in soluzioni sature e si cercò di quantificare i fenomeni su basi termodinamiche. Ma si vide subito che il meccanismo non consisteva nella semplice sovrapposizione di strato su strato su facce di indici piccoli come si pensava nella crescita lenta in una condizione di equilibrio, ma spesso la crescita avveniva per l'intermediario di piccole facce a indice alto, poco inclinate sulle facce a basso indice. Le facce vicinali intervengono anche quando per mutate condizioni ambiente il cristallo tende a cambiare forma. Un buon esempio si ha nelle figure 6, 7 e 8 che rappresentano sempre lo stesso soggetto fotografato in contrasto di fase: variando il contrasto si possono mettere in luce particolari diversi.

Mentre le strutture sono oggi ben determinabili con i raggi X, per la conoscenza delle strutture delle superfici « as grown » i raggi X hanno dato scarse informazioni. La sistemazione degli atomi deve es-

sere un po' diversa, non fosse altro che per la considerazione banale che la superficie è fatta di atomi in equilibrio in modo diverso da quelli più interni. E' questa una delle ragioni per cui di solito a cristallo cresciuto gli strati conservano la loro individualità?



Fig. 6. — Il contrasto di fase mette in evidenza le facce vicinali. 350 \times .

Le informazioni di cui disponiamo ci vengono soprattutto dalla diffrazione elettronica e dai metodi cui ho già accennato.

Conoscendo, dalla diffrazione dei raggi X, le strutture dei cristalli, fu possibile tener conto delle forze esistenti tra atomi delle superfici e atomi del liquido intorno al cristallo. Nacquero così le teorie

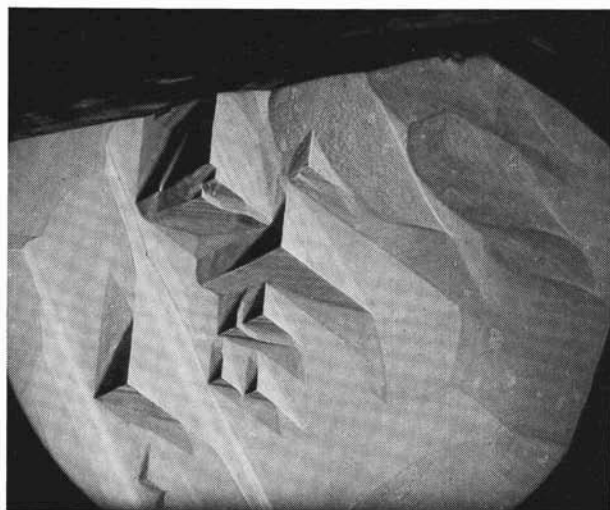


Fig. 7. — Lo stesso della figura precedente variando il contrasto di fase. 350 \times .



Fig. 8. — Lo stesso delle due figure precedenti variando ancora il contrasto di fase. 350 \times .

analoghe di Kossel e Stransky: essi supposero che su una superficie l'energia che dipende dai legami atomici non saturati diminuisca quando un atomo si attacca alla superficie. In prima approssimazione si considerano solo le forze di attrazione che uniscono tra loro gli atomi contigui nella struttura cristallina. Supponiamo che un atomo vada ad agganciarsi allo scalino rappresentato in figura 9 nella posizione A.

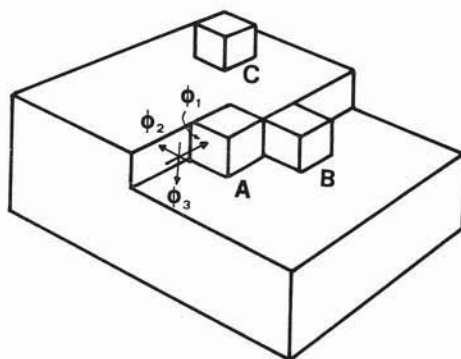


Fig. 9.

L'energia che viene liberata consta di tre termini ed è

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3$$

come chiaramente si vede dalla figura 9. Se si posa nella posizione B l'energia ceduta vale $\Phi_2 + \Phi_3$. Se va a finire sulla superficie in posizione C, l'energia ceduta vale Φ_3 .

Il calcolo di queste energie dipende dalla natura del cristallo, cioè dal tipo dei legami e spesso presenta notevoli difficoltà. E' chiaro che questa rappresenta una brutale schematizzazione di un fenomeno in realtà enormemente più complicato.

Nel caso dei cristalli ionici si può vedere abbastanza facilmente che l'energia di attacco è grande ai vertici dove la forza repulsiva è molto minore di quella attrattiva; l'energia di attacco diminuisce poi agli spigoli e ancora sulle facce.

L'opposto del caso dei cristalli ionici si ha nei cristalli in cui i legami sono diretti tra atomo e atomo. In questo caso l'energia d'attacco è più forte alle facce e decresce agli spigoli e ai vertici.

Il caso dei metalli è intermedio tra i due, ma dato che il legame è abbastanza non direzionale, è considerato più simile a quello dei cristalli ionici.

La maggior attrazione degli atomi agli spigoli e ai vertici nei cristalli ionici o metallici può rendere ragione, almeno in parte, di certe crescite dendritiche o scheletriche di questi cristalli, anche se la spiegazione è molto semplicistica. In soluzioni soprasature la crescita può essere facilmente dendritica e può poi cambiarsi in seguito in crescita normale con lo scendere della saturazione.

Il problema è però effettivamente molto più complicato. Faccio un solo esempio: nel caso delle soluzioni non si prendono quasi mai in considerazione le proprietà chimico fisiche del solvente che invece nel fenomeno reale hanno certamente influenza sulla crescita. In una esperienza che si è fatta in questo Istituto crescendo cristalli di KCl da una soluzione acquosa, si è controllato che quando la temperatura dell'acqua era intorno ai 37°-38°C, a pressione atmosferica, si verificava una cospicua improvvisa e turbinosa formazione di aghetti (whiskers) che cessavano di formarsi con l'ulteriore abbassarsi della temperatura. Non si è stati in grado di dare una spiegazione a un fenomeno come questo.

Resta però il fatto che anche le condizioni del solvente hanno un ruolo determinante nella cristallizzazione. Va anche detto per inciso che l'acqua verso i 37°-38°C ha proprietà particolari su cui però non si è trovato in letteratura praticamente nulla. Si può anche constatare che questa è proprio la temperatura del corpo umano.

A conferma di quanto detto, mi è stato gentilmente dato dal Prof. P. Hartman il reprint di una comunicazione fatta da V. V. Sipiagin al Convegno sulla crescita dei cristalli in Zachkazor (Armenia, URSS) terminato pochi giorni fa. Sipiagin ha diagrammato velocità di crescita di cristalli in soluzioni acquose in funzione della temperatura e ha ottenuto dei massimi assoluti nell'intorno delle temperature controllate nel nostro esperimento.

Ma torniamo al cristallo che cresce perchè da un punto di vista termodinamico lo stato solido sotto certe condizioni ha un equilibrio più stabile dello stato liquido.

E, come dicevano i libri di alcuni anni fa, il cristallo cresce nel caso delle soluzioni se il liquido è soprasaturo, nel caso di un fuso se è sovraraffreddato. In questi casi il cristallo può crescere per nuclea-

zioni superficiali bidimensionali. Ma il cristallo cresce lo stesso anche se queste condizioni termodinamiche non si verificano. Il problema venne chiarito da F. C. Frank in una sua comunicazione al Bristol Symposium on Crystal Growth nel 1949. Egli disse che se il cristallo conteneva una dislocazione a vite, ch'era stata definita da Burgers nel 1939, la necessità di una nucleazione superficiale poteva essere in qualche modo superata anche se non del tutto. Che cos'è una dislocazione a vite si vede abbastanza bene dalla figura 10 che schematizza il fenomeno.

Il cristallo è cresciuto male con una sua parte spiazzata rispetto a quella adiacente. Lo scalino che così viene a formarsi costituisce un

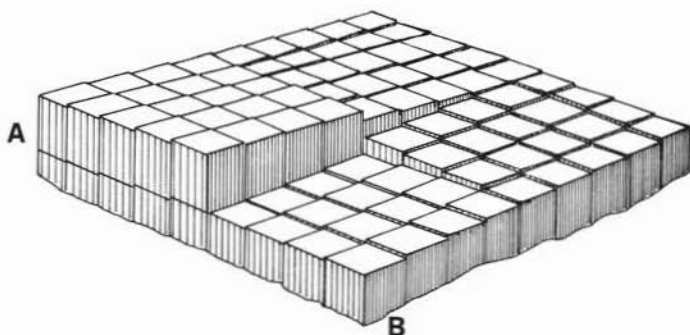


Fig. 10.

posto preferenziale di accumulo del materiale di crescita (atomi o blocchi di atomi) che si attaccano con diminuzione dell'energia superficiale.

Il cristallo non cresce più come una sovrapposizione di piani reticolati, ma come un'unica rampa a spirale. Si consideri la figura 11. La parte più alta cresce con una velocità lineare uguale in ogni suo punto. Ma nell'origine è pinzata alla dislocazione a vite, per cui la sua velocità angolare aumenta man mano che ci si avvicina alla dislocazione. Lo strato, crescendo, forma una curva vicino alla linea di dislocazione e quando raggiunge una situazione di equilibrio, assume la forma di una spirale.

F. C. Frank (1951) ha in seguito dimostrato che per grandi vettori di Burgers esiste uno stato di equilibrio in cui l'asse della dislocazione è costituito da un tubo vuoto. Questo è vero per sostanze con lato della cella elementare di ordine di grandezza uguale o maggiore di 10 Å. Tolansky aveva fatto crescere cristalli di carburo di silicio in cui il foro corrispondente alla dislocazione era così grosso che poteva far passare nel cristallo un sottilissimo filo di acciaio.

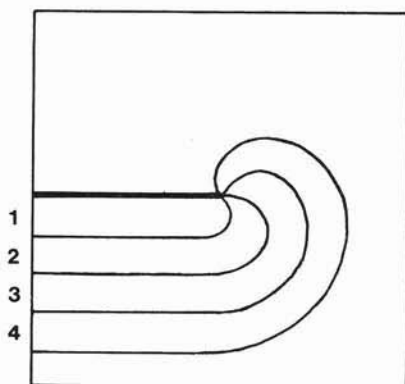


Fig. 11

Un altro modo di formazione di una spirale di crescita si ha quando uno strato che avanza su una superficie per altri versi piana, incontra un piccolo ostacolo di natura eterogenea: in questo caso si forma un nuovo punto di aggancio e si ha una formazione di spirale.

Le linee delle dislocazioni possono diventare zone in cui precipitano le impurezze e si possono così individuare facendo della microscopia in trasparenza, dallo scattering di una luce coerente polarizzata. Il vettore di Burgers delle dislocazioni a vite nei cristalli aciculari è misurabile abbastanza facilmente con il metodo di Dragsdorf e Webb (1958) dall'angolo di inclinazione sulla verticale delle macchie equatoriali di un particolare Lauegramma o con un metodo analogo ottenuto in questo Istituto modificando il metodo precedente per aumentarne la precisione (1968, 1969). È stato così possibile nel KCl aci-

colare misurare dislocazioni a vite con vettore di Burgers fino a 2500 volte il lato della cella elementare.

Esistono poi metodi diffrattometrici per lo studio della topografia delle dislocazioni in cristalli qualsiasi. Ne parlerà il Dott. Giacobazzo nella sua relazione del pomeriggio.

Dato che la dislocazione a vite è praticamente una spirale si può attribuirle un segno d'accordo con il senso in cui la spirale si avvolge. Attribuito il segno positivo a una qualsiasi spirale che si avvolge in un senso, sono subito implicitamente definiti i segni di tutte le spirali che compaiono su una faccia del cristallo. Se allora due spirali per qualche ragione di stress meccanico vengono a sovrapporsi, si som-

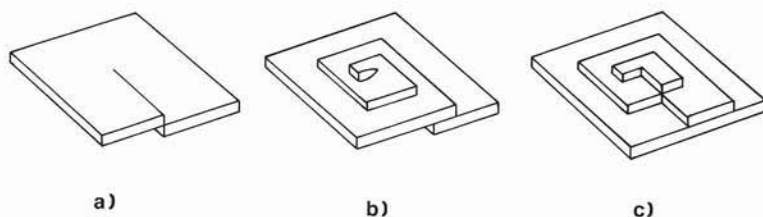


Fig. 12.

mano algebricamente, se così si può dire. Due spirali dello stesso segno si rinforzano, due spirali di segno contrario possono annullarsi. Se poi esiste una certa separazione tra spirali di segno contrario cresciute contemporaneamente, si formano delle figure composite abbastanza tipiche. La dislocazione a vite contribuisce alla crescita nel modo detto, poi a crescita finita può anche collassare e sparire e il cristallo si presenta allora come se fosse cresciuto a strati, figura 12. Se invece non collassa, resta sulla faccia del cristallo ed è visibile in microscopia di riflessione. In figura 13 si vede una spirale poligonizzata a sviluppo molto povero su una faccia (0001) di ematite. In figura 14 una spirale di crescita sulla faccia (100) di un cristallo di KCl.

La teoria delle dislocazioni oggi è accettata quasi da tutti. E' interessante forse ricordare che concettualmente le dislocazioni furono introdotte 65 anni fa da Volterra nello studio della elasticità dei solidi.

Discussione.

G. FERRARIS: Vorrei sapere come sia possibile da scalini con «altezze» pari a sottomultipli del lato della cella ottenere un cristallo con la dovuta molteplicità.

F. BEDARIDA: Non direi scalino pari a sottomultipli perchè questo è l'unico (a quanto ne so) caso verificato e qui si tratta di mezza cella.

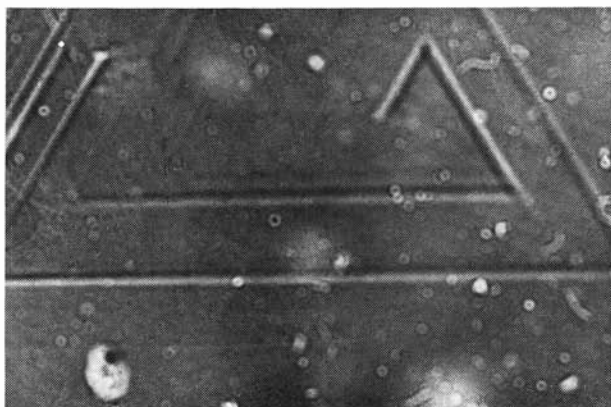


Fig. 13. — Spirale poligonizzata su una faccia (0001) di ematite. Contrasto di fase. 450 \times .

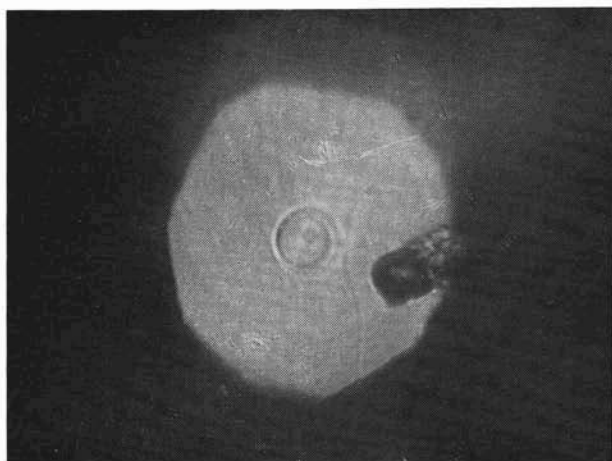


Fig. 14. — Spirale su una faccia (100) di KCl. Contrasto di fase. 300 \times .

Io l'ho segnalato per illustrare la potenza del metodo interferometrico. Il cristallo in una certa sua zona molto piccola, ha una sua parte spazzata rispetto all'altra di metà lato della cella, per cui se si fa il ragionamento solo sulla parte del cristallo interessata al difetto la molteplicità non è rispettata (e questo succede per quasi tutti i difetti lineari). Ma sulla molteplicità di tutto il cristallo direi che i difetti non hanno nella quasi generalità dei casi eccessiva importanza.

G. FERRARIS: Ho ben capito che per tutte le soluzioni acquose si nota una notevole formazione di cristalli tra i 37° e i 40° centigradi?

F. BEDARIDA: Noi abbiamo controllato il fenomeno soltanto nelle soluzioni acquose di KCl. Si è verificata più o meno a quelle temperature una pioggia di whiskers turbolenta, strana e molto vivace, che si è ripetuta in molte prove. Sipiagin ha invece misurato delle velocità di crescita di 6 diversi sali in soluzione acquosa notando un massimo di velocità nell'intorno di quella temperatura.

A. DELLA GIUSTA: Vorrei che fosse chiarito come si può far interferire la luce coerente riflessa da una superficie con la luce riflessa dalla stessa superficie lievemente spostata.

F. BEDARIDA: Probabilmente non sono stato abbastanza chiaro. Il metodo è possibile perchè in realtà si sfrutta un doppio ologramma: per primo si fa un ologramma della superficie del cristallo, poi sulla stessa lastra non sviluppata si fa un secondo ologramma della stessa superficie lievemente spostata. In questo modo, quando si sviluppa la lastra si ottengono le frange (che portano l'informazione) tra le due immagini della stessa superficie.

BIBLIOGRAFIA

- BEDARIDA F. e DELLA GIUSTA A. (1968) - *Dislocazioni a vite in cristalli aciculari di KCl*. Period. Miner. 37, 503-509.
- BEDARIDA F., DELLA GIUSTA A. e MANNONI T. (1969) - *Axial X ray scanning of acicular crystals-Two experimental methods*. Acta Cryst. 25, 373-374.
- BRAVAIS A. (1866) - *Etudes Cristallographiques*. Gauthier Villars, Paris.
- DONNAY J. D. H. and HARKER D. (1937) - *A new law of crystal morphology extending the law of Bravais*. Amer. Min. 22, 446-467.
- DRAGSDORF R. D. and WEBB W. W. (1958) - *Detection of screw dislocations in α -Al₂O₃ whiskers*. J. Appl. Phys. 29, 5, 817-819.

- FRANÇON M. (1961) - *Progress in microscopy*. Pergamon Press.
- FRANK F. C. (1949) - Trans. Faraday Soc. N. 5, Crystal Growth 48, 67, 76, 186.
- FRANK F. C. (1951) - *Capillary equilibria of dislocated crystals*. Acta Cryst., 4, 497-501.
- HARTMAN P. and PERDOK W. G. (1955) - *On the relation between structure and morphology of crystals*. Acta Cryst., 8, 49-52; Acta Cryst. 8, 521-524; Acta Cryst., 8, 525-529.
- SUNAGAWA I. (1960) - *Growth history of Hematite*. Amer. Mineral. 45, 566-575.
- SUNAGAWA I. (1962) - *Mechanism of growth of Hematite*. Amer. Mineral. 47, 1139-1155.
- TOLANSKY S. (1960) - *An introduction to interferometry*. Longmans.
- TOLANSKY S. (1960) - *Surface microtopography*. Longmans.