



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	純銅の<110>対称傾角粒界における粒界エネルギーとその構造
Author(s)	高田, 尚記; 池田, 賢一; 吉田, 冬樹 他
Citation	日本金属学会誌, 68(4), 240-246 https://doi.org/10.2320/jinstmet.68.240
Issue Date	2004-04
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75545
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 68(4) 240.pdf



純銅の〈110〉対称傾角粒界における粒界エネルギーとその構造

高田 尚 記^{1,*} 池 田 賢 一² 吉 田 冬 樹² 中 島 英 治² 阿 部 弘²

¹九州大学大学院総合理工学府

²九州大学大学院総合理工学研究院

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 4 (2004), pp. 240–246

© 2004 The Japan Institute of Metals

Grain Boundary Energy and Atomic Structure of 〈110〉 Symmetric Tilt Boundaries in Copper

Naoki Takata^{1,*}, Ken-ichi Ikeda², Fuyuki Yoshida², Hideharu Nakashima² and Hiroshi Abe²

¹Interdisciplinary Graduate School of Engineering and Science, Kyushu University, Fukuoka 816–8580

²Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka 816–8580

In order to clarify the correlation between the grain boundary energy and its atomic structure in copper, energy and atomic structure of 〈110〉 symmetric tilt boundaries in copper were simulated by molecular dynamics method. From the calculations, it was revealed that the grain boundary energy of 〈110〉 symmetric tilt boundaries strongly depended on misorientation and that there are deep energy cusps at the misorientation angles which correspond to (111)Σ3 and (113)Σ11 symmetric tilt boundaries. It was found that the atomic structure of each 〈110〉 symmetric tilt boundary was described by three kinds of structural units which constitute (331)Σ19, (111)Σ3 and (113)Σ11 symmetric tilt boundaries respectively, and by (110) and (001) single crystal units. The volume expansion of each grain boundary was evaluated and compared with the grain boundary energy. As a result, it was elucidated that the grain boundary energy depends on the excess free volume of symmetric tilt boundaries.

(Received November 20, 2003; Accepted February 23, 2004)

Keywords: grain boundary energy, grain boundary structure, symmetric tilt boundary, molecular dynamics, structural unit, free volume

1. 緒 言

純銅は多くの用途に用いられている金属材料である。近年では大規模集積回路の配線材料に、電解メッキによって成膜された純銅¹⁾が一部実用化されている。銅薄膜における信頼性の問題のひとつとして、成膜プロセス時の加熱冷却によりボイドが形成し、断線を引き起こすことが挙げられる。ボイド形成は双晶境界で発生するため、その有するエネルギーが大きく関与していることが明らかとなっている²⁾。そのため、双晶や粒界の分布状態を制御することが、デバイス信頼性向上のために必要である。

双晶をはじめとした結晶粒界は、隣接する結晶粒の相対方位関係によって性質が大きく異なり、粒界の特性はその構造とエネルギーに依存していることが知られている。したがって、粒界の構造とエネルギーを明らかにすることは、銅薄膜だけでなく様々な用途における材料設計の大きな指針となり得る。

純銅のような積層欠陥エネルギーの低い材料は、再結晶中に焼鈍双晶³⁾を形成するため、〈110〉共通回転軸を有するΣ3, Σ9 対応粒界等が再結晶集合組織形成に大きな影響を及

ぼす。したがって、双晶境界を含む〈110〉共通回転軸を有する対称傾角粒界(以後、〈110〉対称傾角粒界と記す)は組織制御の観点から重要である。

以上のような理由から、純銅に代表される FCC 金属の〈110〉対称傾角粒界の構造を観察した例^{4–8)}は多いが、Σ3 や Σ9 などの特定の方位関係を持つ粒界の観察例がほとんどである。Sutton と Vitek⁹⁾ は構造ユニット (structural unit) を用いて限られた傾角範囲における〈110〉対称傾角粒界の構造を系統的に検討したが、全方位に渡る〈110〉対称傾角粒界の構造は明らかにされてない。また、純銅の〈110〉対称傾角粒界のエネルギーについての報告例^{10,11)}はあるが、エネルギーと構造との関係について詳細に検討した例は少ない。

そこで本研究では、分子動力学法を用いて純銅の〈110〉対称傾角粒界のエネルギーと粒界構造を求め、その関係について検討を行った。また求めた粒界構造をもとに、純銅の〈110〉対称傾角粒界における粒界構造を系統的に記述する方法を明らかにした。

2. 計 算 方 法

分子動力学計算には、WinMASPHYC Pro 2.0 (富士通帛製)を用いた。計算に用いた原子間ポテンシャルは、純銅に適用可能な 2 体間ポテンシャルである Morse ポテンシ

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

ル¹²⁾と多体間ポテンシャルである Long Range Finnis-Sinclair (LRFS) ポテンシャル¹³⁾である. cut off 半径は, 純銅の格子定数の約 $\sqrt{3}$ 倍である 6.261 m^{-10} とした. これは第 5 近接原子までの原子間の相互作用の影響を考慮したためである. 計算条件は, 能勢法¹⁴⁾によって温度 0 K に, Parrinello-Rahmann 法¹⁵⁾によって圧力 0.1 MPa に制御し, 計算セルには三次元周期境界条件を適用した.

計算に供する対称傾角粒界は, Fig. 1 に示すような方法で作製した. まず紙面平行方向に $(1\bar{1}0)$ 面の単結晶ユニット (a) を準備した. また, (a) で示される単結晶ユニットを $[1\bar{1}0]$ 軸で回転させたもの (b) を作製した. Fig. 1 は $(332)\Sigma 11$ 対応粒界の作製の例であるため, 50.48° 回転させた. (a) と (b) とを重ね合わせると, 方位関係に応じた三次元周期構造を有する対応格子¹⁶⁾を形成する. 本研究では, (b) 中の白丸で示す対応格子点を四隅の点とした対応格子を, 計算セルの単位構造 (c) とした. その後 (c) の粒界面に対して鏡面対称構造 (c') を作製し, 元の単位構造 (c) と積層させた. 以上の操作によって, 幾何学的に任意の角度の対称傾角粒界を作製することができる. 本研究では, 完全な鏡面対称の粒界構造のみ作製した. 剛体変位 (rigid-body translations) などの影響によって, 原子位置が粒界面に対して平行にずれた粒界構造¹⁷⁾については検討していない.

本研究では計算セルの両側に粒界があるため, 粒界間の相互作用が発生する. そこで粒界間の間隔を約 10 nm とすることで, 粒界間の相互作用がほぼ無視できることを, 予備計算によって確認している. Table 1 に, 本研究で作製し計算を行ったそれぞれの粒界の面指数, Σ 値および傾角 (方位差) を示す. ここで傾角とは両結晶の (110) 面同士のなす角度であり, $(110)\Sigma 1$ の傾角は 0° , $(001)\Sigma 1$ は 180° である.

粒界エネルギー γ_{gb} は, 次式に基づいて求めた.

$$\gamma_{gb} = \frac{U_{gb} - U_B}{2S} \quad (1)$$

ここで, U_{gb} は粒界を導入した計算セルの内部エネルギー,

U_B は完全結晶の内部エネルギーおよび S は粒界の面積である. U_{gb} は, 分子動力学法による原子緩和を十分行って得られた原子位置による内部エネルギーの値を採用した. ただ

Table 1 Grain boundary calculated in this work.

Σ value	Misorientation angle/degrees	Grain boundary energy/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	
		Morse potential	LRFS potential
(110) $\Sigma 1$	0.0	0.00	0.00
(771) $\Sigma 99$	11.5	1.00	0.49
(551) $\Sigma 51$	16.1	1.11	0.55
(441) $\Sigma 33$	20.1	1.29	0.57
(772) $\Sigma 51$	22.8	1.42	0.67
(331) $\Sigma 19$	26.5	1.30	0.64
(552) $\Sigma 27$	31.6	1.50	0.69
(221) $\Sigma 9$	38.9	1.37	0.62
(553) $\Sigma 59$	46.0	1.33	0.65
(332) $\Sigma 11$	50.4	1.36	0.68
(443) $\Sigma 41$	55.9	1.34	0.54
(111) $\Sigma 3$	70.5	0.00	0.00
(334) $\Sigma 17$	86.6	1.57	0.66
(223) $\Sigma 17$	93.4	1.60	0.73
(335) $\Sigma 43$	99.4	1.38	0.59
(112) $\Sigma 3$	109.5	0.98	0.44
(225) $\Sigma 33$	121.0	0.99	0.36
(113) $\Sigma 11$	129.5	0.44	0.21
(227) $\Sigma 57$	136.0	1.02	0.50
(114) $\Sigma 9$	141.1	1.09	0.52
(115) $\Sigma 27$	148.4	1.07	0.55
(116) $\Sigma 19$	153.5	1.30	0.62
(117) $\Sigma 51$	157.2	1.21	0.63
(118) $\Sigma 33$	160.0	1.36	0.64
(1 1 10) $\Sigma 51$	163.9	1.34	0.62
(001) $\Sigma 1$	180.0	0.00	0.00

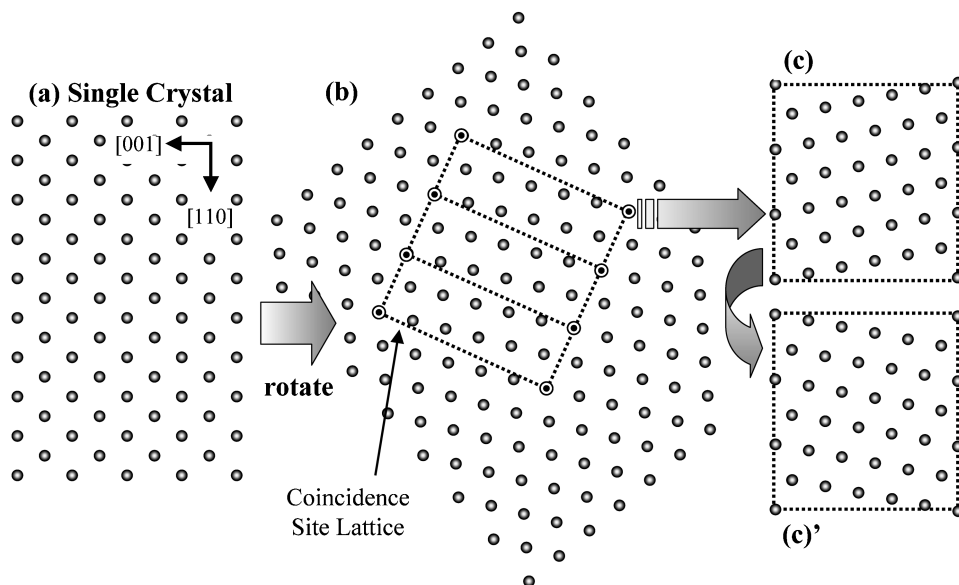


Fig. 1 Schematic illustrations of the symmetric tilt boundary calculated in this work.

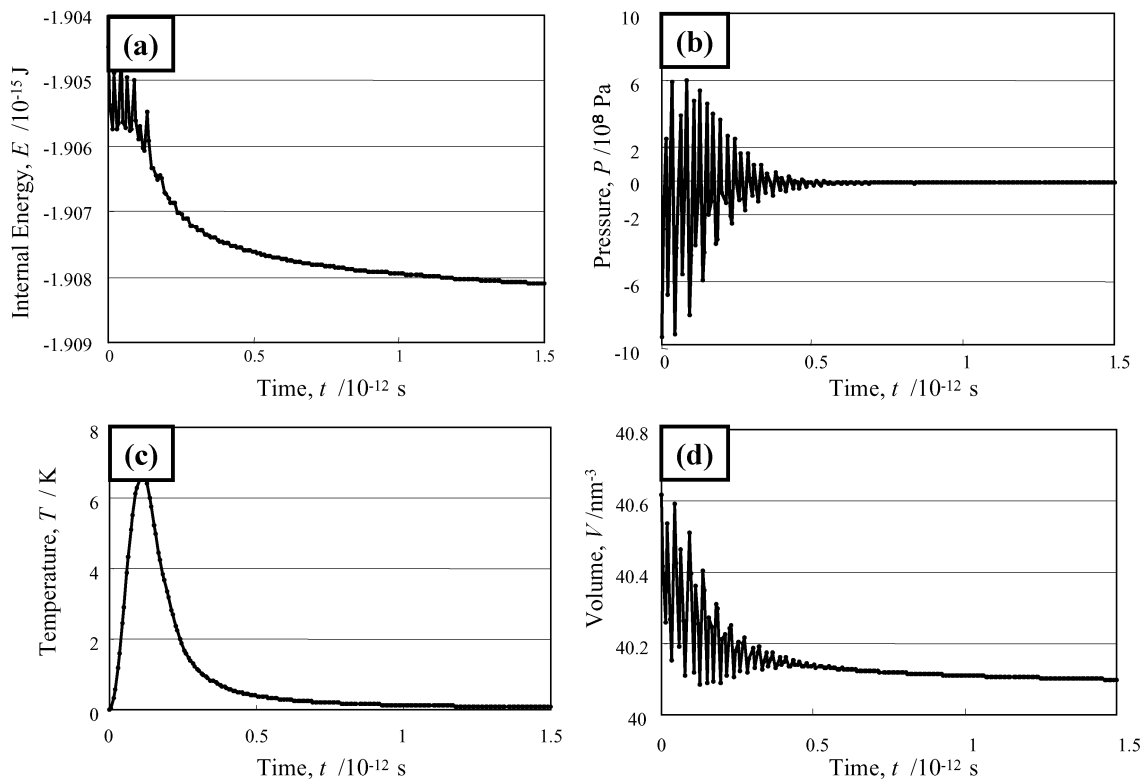


Fig. 2 Relation between simulation time and (a) internal energy, (b) pressure, (c) temperature and (d) volume.

し、幾何学的に作製した粒界では、粒界近傍で原子同士が非常に近接している場合がある。この場合、隣接している原子を移動または取り除いた。これにより初期構造の異なる数種の粒界を作製し、分子動力学計算により最も低いエネルギーの得られた原子配列を最安定な粒界構造とした。Fig. 2に、分子動力学計算による時間変化に伴う内部エネルギー(a)、圧力(b)、温度(c)および体積(d)の変化を示す。Fig. 2のように原子が緩和し、構造が安定化する場合には、内部エネルギーは減少し、一定値に収束する。また、それとともに初期条件である温度 0 K、圧力 0.1 MPa に収束しているのがわかる。

3. 結果および考察

3.1 粒界エネルギーの傾角依存性

Table 1 と Fig. 3 に、本研究で得られた各粒界のエネルギー γ_{gb} とそれぞれの傾角 ϕ の関係を示す。 γ_{gb} は傾角に強く依存していることが明らかとなり、(111) Σ 3 と (113) Σ 11 に大きなエネルギーカuspが認められる。このような γ_{gb} の傾角依存性は Morse ポテンシャルと LRFS ポテンシャルともほぼ同じであった。また高エネルギーを有する傾角における小さなエネルギーカuspに関しては、Morse ポテンシャルで (331) Σ 19 と (112) Σ 3 および (114) Σ 9 に認められたが、LRFS ポテンシャルでは (331) Σ 19 と (221) Σ 9 に認められた。Morse ポテンシャルによる γ_{gb} は、傾角に依らず LRFS ポテンシャルによる γ_{gb} の約 2 倍の値を示した。このような (111) Σ 3 と (113) Σ 11 の大きなエネルギーカuspは、両者が特殊な幾何学的関係であることから、低エネルギーの特有な

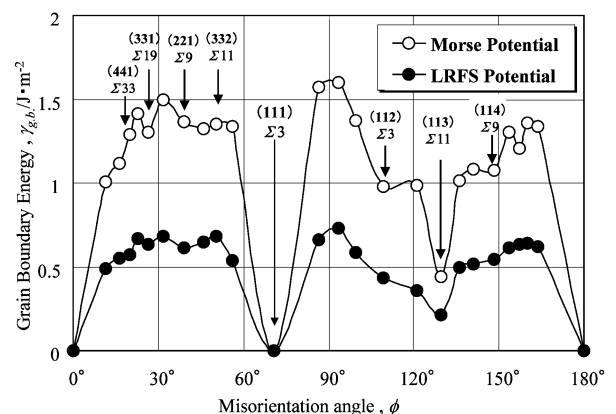


Fig. 3 Relation between grain boundary energy and misorientation angle.

粒界構造を有していると考えられる。また、(111) Σ 3 は整合双晶の方位関係に対応することから、非常に低いエネルギーを持つことが容易に理解できる。

以上のような γ_{gb} の傾向は、Wolf¹⁰⁾ による γ_{gb} の計算値や三浦ら¹¹⁾ による粒界に析出した SiO₂ 粒子の形状解析により求められた実験値においても (111) Σ 3 と (113) Σ 11 における大きなエネルギーカuspが認められ、本研究の結果の傾向と同じであった。またアルミニウムの γ_{gb} についても、Hasson ら¹⁸⁾ による計算値と粒界三重点法によって得られた実験値は、本研究で得られた γ_{gb} の傾角依存性と同様の傾向が認められる。

3.2 粒界構造

Fig. 4 に、整合双晶境界である(111) Σ 3 粒界と非整合双晶境界である(112) Σ 3 粒界における緩和後の原子配列を示す。図中の白丸と黒丸は各(022)面の原子を表しており、(011)面は2層の原子配列から構成されていることから黒と白で原子層を区別して示した。また粒界面上の白丸と黒丸が重なった原子は対応格子点を示している。これらの原子配列は LRFS ポテンシャルを用いた計算で得られたものである。Morse ポテンシャルで得られた原子配列との相違はほとんど認められなかったため、以後 LRFS ポテンシャルで得られた粒界の原子配列のみを示す。また、粒界構造を系統的に整理するため、粒界近傍の隣接原子を結ぶことによって、粒界における構造ユニットを求めた。

Fig. 4(a)の(111) Σ 3 粒界の原子配列を見ると、粒界近傍の原子配列の乱れが非常に少なく、棒状(3 次元的には板状)の単一の周期的構造で構成されていることがわかる。このような整合双晶は、対応格子理論¹⁶⁾によると粒界転位は存在できないことが知られている。実際に上原ら⁷⁾は高分解能電子顕微鏡観察を行い、純アルミニウムの(111) Σ 3 粒界に転位が存在しないことを明らかにしている。したがって、粒界近傍における欠陥や格子ひずみが非常に少ないことから、(111) Σ 3 粒界のエネルギーは極めて低いと考えられる。一方で Fig. 4(b)から非整合双晶のひとつである(112) Σ 3 粒界は、(111) Σ 3 粒界を構成している棒状の構造ユニットとカイト状の構造ユニット 1:1 の割合で構成されていることがわかる。このため(112) Σ 3 粒界では、棒状ユニットとカイト状ユニットとが結合する領域において原子間距離が長くなっており、わずかな格子面の湾曲が認められる。このことから、(111) Σ 3 より(112) Σ 3 粒界はエネルギーが高いことが理解できる。また非整合双晶の粒界面では 9R 構造の粒界相を形成することが報告されている^{6,19)}が、本研究のように幾何学的に作製した粒界を初期構造として計算を行った場合は 9R 構造は形成しなかった。

Fig. 5 に、代表的な粒界の緩和後の粒界近傍における原子配列を示す。Fig. 4(a)で示している(111) Σ 3 粒界が棒状(3 次元的には板状)の単一の周期的構造で形成されているように、Fig. 5(a)と(b)から(113) Σ 11 粒界と(331) Σ 19 粒界はカ

イト状の単一構造ユニットで形成されていた。

Gertsman ら²⁰⁾は大きなエネルギーカスプに対応する粒界を「favoured boundary」と呼び、単一構造ユニットで構成されていると定義した。本研究においてそれに対応する(111) Σ 3 粒界と(113) Σ 11 粒界は単一構造ユニットで構成されており、この傾向が認められる。しかしながら、(331) Σ 19 粒界も単一の構造ユニットで構成されており、小さなカスプを形成しているものの高いエネルギーを有している。実際に Krakow ら²¹⁾は、金の(331) Σ 19 粒界の構造を観察し、本研究と同じ単一の構造ユニットで構成されていることを示している。これらのことから、単一構造ユニットで構成される粒界が必ずしも低エネルギーを持たないことが明らかとなった。また、(331) Σ 19 粒界の構造ユニット周りの原子配列に着目すると、粒界周りにおける格子面はほとんど湾曲しておらず、格子や粒界面の弾性的なひずみが認められない。このことは、(331) Σ 19 粒界は高いエネルギーを有する構造ユニットで構成されていることを示唆している。

また本研究で計算を行った他の粒界の構造を解析した結果、(331) Σ 19、(111) Σ 3 および(113) Σ 11 といった単一構造ユニットと Fig. 5(c)と(d)で示すような(110) Σ 1 および(001) Σ 1 の単結晶ユニットの組み合わせによってすべての粒界が構成されていることが明らかとなった。本研究で得られた構造を、中島らによる α -Fe の例²²⁾に従ってすべての粒界構造を系統的に整理した。その結果、(331) Σ 19、(111) Σ 3 および(113) Σ 11 といった単一構造ユニットと(110) Σ 1 および(001) Σ 1 の単結晶ユニットを用いて、他の粒界構造を記述する階層図を得た。それを Fig. 6 に示す。1 列目が単

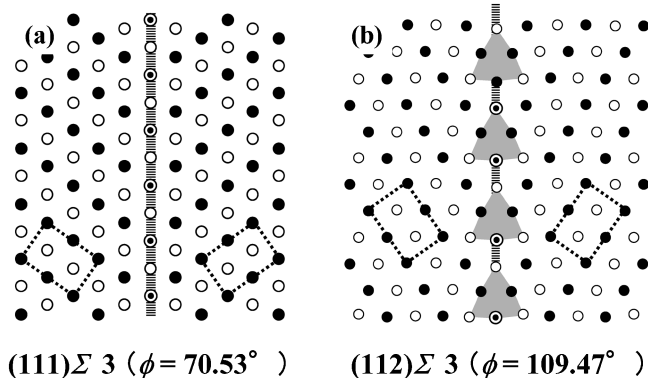


Fig. 4 Atomic structures of (a) coherent twin boundary and (b) incoherent twin boundary.

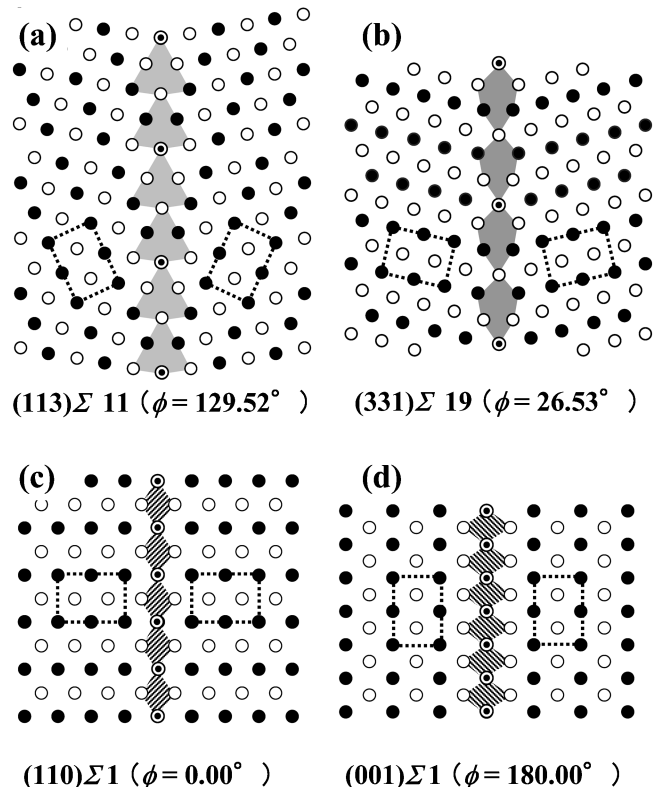


Fig. 5 Atomic structures of grain boundaries consisted of single structural units and single crystal units.

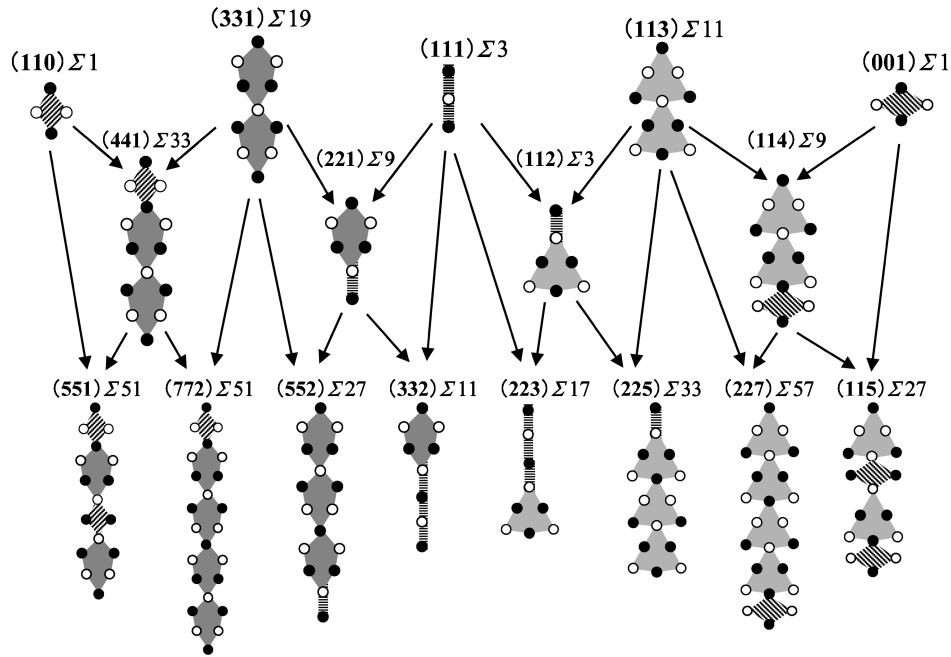


Fig. 6 Schematic illustration of atomic structure of $\langle 011 \rangle$ symmetric tilt boundary in copper.

一構造ユニットと単結晶ユニットであり、2列目が構造ユニットの1:1割合で複合されている粒界であり、3列目が1列目と2列目の構造が1:1割合で複合されている粒界である。これより α -Feの検討結果²²⁾と同様に、粒界を構成する構造ユニットの組み合わせの方法は、一定の法則に基づいていることがわかる。単位構造ユニットを持つ粒界面をそれぞれ (hkl) , (uvw) とし、そのふたつのユニットを用いて $a:b$ で構成される粒界の面指数 (xyz) は、次式で表せる。

$$(xyz) = (hkl) \times \alpha + (uvw) \times b \quad (2)$$

例えば、 $(551)\Sigma 51$ は $(110)\Sigma 1$ 単結晶ユニットと $(331)\Sigma 19$ のユニットが2:1の割合で構成されている。この場合、

$$(110) \times 2 + (331) \times 1 \rightarrow (551)$$

となり、基本となる構造ユニットの割合から、その粒界の面指数を求めることができる。ただし、 $(331)\Sigma 19$ と $(111)\Sigma 3$ の1:1構造から成る $(221)\Sigma 9$ と、 $(111)\Sigma 3$ と $(113)\Sigma 11$ の1:1構造から成る $(112)\Sigma 3$ の場合は、

$$(331) \times 1 + (111) \times 1 \rightarrow (442)$$

$$(111) \times 1 + (113) \times 1 \rightarrow (224)$$

となるため、面指数では $(442) \rightarrow (221)$, $(224) \rightarrow (112)$ と2で割ることになる。Fig. 6からもわかるように、同一面上の対応格子点の最小間隔で記述すると実際には $(221)\Sigma 9$ と $(112)\Sigma 3$ は半分の構造ユニットで構成される。したがって式(2)は、 $(221)\Sigma 9$ と $(112)\Sigma 3$ の特例を除いた粒界構造を記述する場合に成り立つといえる。

以上のことから、純銅における $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界は、Fig. 6の第1列目に示されている5種類の構造ユニットの組み合わせによって構成されていることが明らかとなった。また、この組み合わせを用いることで任意の $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界を記述できることがわかった。

3.3 粒界エネルギーと粒界構造の相関

これまでの結果から、単一の構造ユニットで構成されている粒界は必ずしも低エネルギーではないことが明らかとなった。したがって、それぞれの構造ユニットによって有するエネルギーが異なると考えられる。そこで、構造ユニットが持つエネルギーの相違および粒界エネルギーと粒界構造の関係について検討するため、粒界の持つ自由体積(Free Volume)の解析を行った。粒界の有する自由体積が大きいほど、粒界近傍の原子密度が低いことを意味する。本研究では、粒界における1原子当たりの体積変化の割合 $F(r)$ を評価した。 $F(r)$ は次式を用いて表される。

$$F(r) = \frac{\Omega_{g.b.}(r) - \Omega_B}{\Omega_B} \quad (3)$$

ここで r は粒界面からの距離、 $\Omega_{g.b.}(r)$ は粒界面から r 離れた領域内における1原子当たりの体積、 Ω_B は完全結晶における1原子当たりの体積を表す。純銅における Ω_B の値は約 $1.181 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ である。Fig. 7(a)に、 r と $\Omega_{g.b.}(r)$ の関係の模式図を示す。このようにして求められた $F(r)$ は、粒界における過剰な自由体積の割合を評価し、粒界における一原子当たりの膨張率を意味している。

Fig. 7(b)に、分子動力学計算によって求められた代表的な粒界における体積変化の割合 $F(r)$ と粒界面からの距離 r の関係を示す。一般的に粒界近傍の原子密度は低いいため、 r の値が小さいほど $F(r)$ は大きくなる。Fig. 7(b)から、比較的高いエネルギーを有していた $(221)\Sigma 9$ 粒界ではその傾向が顕著であり、粒界近傍での自由体積は60%以上増加していることがわかる。しかし $(111)\Sigma 3$ 粒界は r に依らず $F(r)$ はほぼ0と一定であった。これは $(111)\Sigma 3$ 粒界近傍において粒内と同様に原子が密に詰まっていることを示している。またFig. 4(a)より粒界近傍の原子配列にも非常に乱れが少

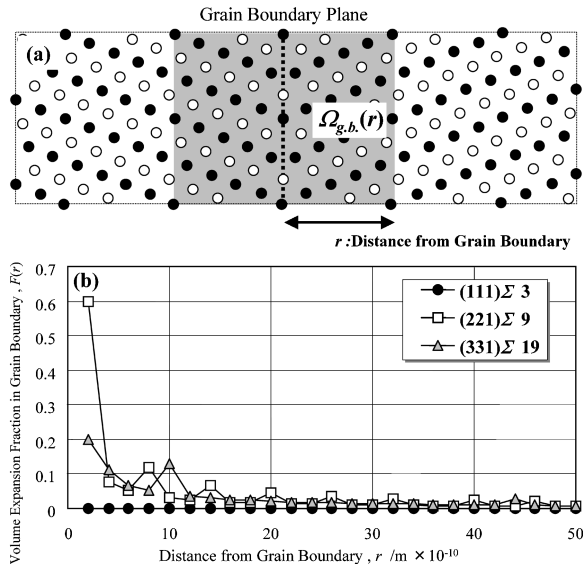


Fig. 7 (a) Schematic illustration of the volume per atom in grain boundary and (b) the relation between the volume expansion fraction in grain boundary and distance from grain boundary.

ないことから、(111) Σ 3の粒界エネルギーがほぼ0であることを説明できる。これは(113) Σ 11でも同様の結果が得られた。一方、単一の構造ユニットで構成されている(331) Σ 19における粒界近傍での体積変化の割合は高いことがわかる。これは構造ユニット自体の有する自由体積が大きいために、(331) Σ 19は単一ユニットで構成されているにもかかわらず高い粒界エネルギーを持つと考えられる。以上のことから、構造ユニットの持つエネルギーは、ユニットの有する自由体積に強く依存していることがわかる。

一方、BCCの結晶構造を有する α -Feにおける〈110〉対称傾角粒界の結果²²⁾においては、高いエネルギーを持つ単一の構造ユニットで構成されている粒界が認められる。また低エネルギーを持つ粒界が必ずしも単一の構造ユニットを持たないことも示されている。これらのことは本研究におけるFCCの結晶構造を有する材料だけでなくBCCにおいても構造ユニットの有するエネルギーがそれぞれ異なることが理解でき、それは自由体積に強く依存しているものと予測できる。

また、構造ユニットは粒界面から約0.2~0.3 nmの幅を持つことから、粒界の芯の有する自由体積と粒界エネルギーとの相関を検討するため、Fig. 8に $r=0.3$ nmにおける各粒界の体積変化の割合 $F(r)$ と傾角 ϕ の関係と粒界エネルギー $\gamma_{g.b.}$ と対比させたものを示す。これより粒界における体積変化の割合は顕著な傾角依存性が認められ、その有するエネルギーと対応していることがわかる。よって、粒界エネルギーは粒界の有する自由体積に強く依存していることが明らかとなった。

一方、方位差の小さい小角粒界に近い粒界では、体積変化の割合と比較してわずかに高いエネルギーを有する傾向にあることがわかる。その代表的な粒界である方位差16.10°の(1110) Σ 51の原子配列をみると、Fig. 9(a)から(1110) Σ 51粒界は(113) Σ 11構造ユニットと(001) Σ 1単結晶ユニ

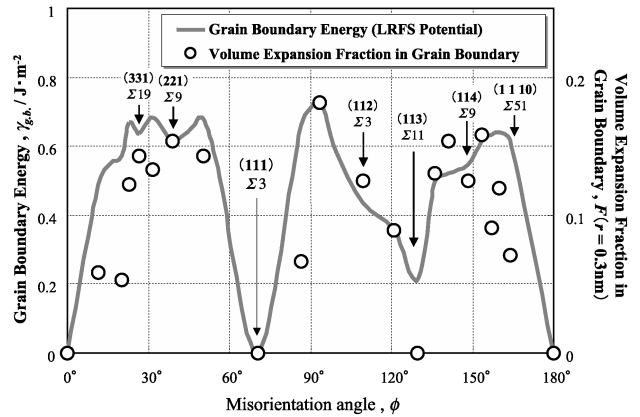


Fig. 8 Correspondence between grain boundary energy and volume expansion fraction.

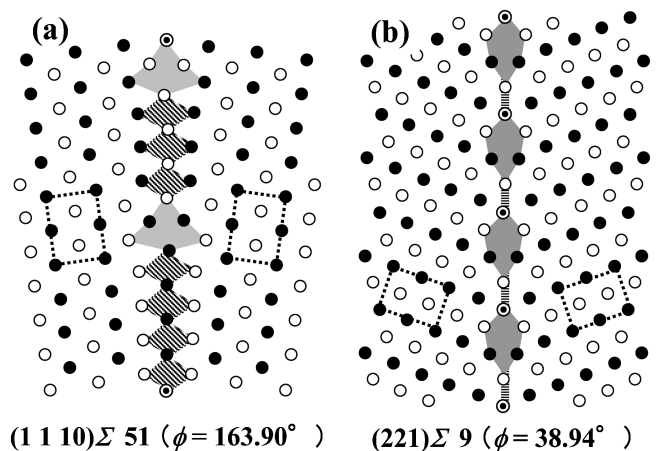


Fig. 9 Atomic structures of grain boundaries consisted of multiple structural units.

ットが1:7の割合で構成されていることがわかる。構成比の小さな(113) Σ 11構造ユニットを持つ領域が局所的にひずんでおり、わずかな粒界面の湾曲が認められる。したがって、粒界近傍における弾性的なひずみ勾配が大きいために、粒界の有する自由体積で見積もられるより高いエネルギーをもつと考えられる。これに対して粒界エネルギーと体積変化の割合が良い対応を示した(221) Σ 9粒界は、Fig. 9(b)より(331) Σ 19の構造ユニットと(111) Σ 3の構造ユニットの1:1の割合で構成されている。そのため、構造ユニットの変形や粒界面の湾曲は認められない。これらのことから、構造ユニットの構成比の大きな粒界では、少数の構造ユニットからなる領域が弾性的にひずむため、粒界エネルギーに自由体積だけでなく弾性ひずみが影響を及ぼしていることが示唆される。

4. 結 言

分子動力学法を用いて、純銅の〈110〉対称傾角粒界のエネルギーと粒界近傍の原子配列を明らかにし、粒界エネルギーと粒界構造の相関について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 純銅の〈110〉対称傾角粒界のエネルギーは傾角に強く依存していた。(111) Σ 3と(113) Σ 11で大きな極小値を示す

ことが明らかとなった。

(2) (331) Σ 19, (111) Σ 3 および(113) Σ 11 粒界は単一の構造ユニットで構成されていた。また純銅の $\langle$ 110 $\rangle$ 対称傾角粒界は、これらの3種類の構造ユニットと(110) Σ 1 と(001) Σ 1 の2種類の単結晶ユニットで構築できることが明らかとなった。

(3) 純銅の $\langle$ 110 $\rangle$ 対称傾角粒界におけるエネルギーは、粒界の有する自由体積に強く依存していた。また構造ユニットの構成比の大きな粒界においては、自由体積だけでなく構造ユニットの変形に起因する弾性ひずみが粒界エネルギーに影響を及ぼしていることが示唆された。

最後に、本研究の一部に協力して頂いた九州大学院生水口隆氏に心より感謝の意を表す次第である。

文 献

- 1) H. Takatsuji: *Materia Japan* **38**(1999) 36-38.
- 2) A. Sekiguchi, J. Koike and K. Maruyama: *Appl. Phys. Lett.* **83**(2003) 1-3.
- 3) S. Mahajan, C. S. Pande, M. A. Imam and B. B. Rath: *Acta. Mater.* **45**(1997) 2633-2638.
- 4) H. Ichinose, Y. Ishida, N. Baba and K. Kanaya: *Philos. Mag. A* **52**(1985) 51-59.
- 5) U. Wolf, F. Ernst, T. Muschik, M. W. Finnis and H. F. Fichmeister: *Philos. Mag. A* **66**(1992) 991-1016.
- 6) D. Hormann and M. W. Finnis: *Acta Metal. Mater.* **42**(1994) 3555-3567.
- 7) M. Uehara, S. Tsurekawa and H. Nakashima: *Engineering Science Reports, Kyushu University* **17**(1996) 401-408.
- 8) J. R. Hu, S. C. Chang, F. R. Chang and J. J. Kai: *Scr. Mater.* **45**(2001) 463-469.
- 9) A. P. Sutton and V. Vitek: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **309**(1983) 1-36.
- 10) D. Wolf: *Acta. Metall. Mater.* **38**(1990) 781-790.
- 11) H. Miura, X. Tong, M. Kato and T. Mori: *J. Japan Inst. Metals* **54**(1990) 1165-1170.
- 12) S. J. Plimpton and E. D. Wolf: *Phys. Rev. B* **41**(1990) 2712-2721.
- 13) A. P. Sutton and J. Chen: *Philos. Mag. Lett.* **61**(1990) 139-146.
- 14) S. Nose: *J. Chem. Phys.* **81**(1984) 511-519.
- 15) M. Parrinello and A. Rahman: *Philos. Rev. Lett.* **45**(1980) 1196-1199.
- 16) W. Bollmann: *Crystal Defect and Crystal Interfaces*, (Springer, Berlin, 1970) 143-148.
- 17) M. J. Mills: *Mater. Sci. Eng. A* **166**(1993) 35-50.
- 18) G. Hasson, J. -Y. Boos, I. Herbeuval, M. Biscondi and C. Goux: *Surf. Sci.* **31**(1972) 115-137.
- 19) D. L. Medlin, G. H. Campbell and C. B. Carter: *Acta Mater.* **46**(1998) 5135-5142.
- 20) V. Yu. Gertsman, A. A. Nazarov, A. E. Romanov, R. Z. Valiev and V. I. Vladimirov: *Philos. Mag. A* **59**(1989) 1113-1118.
- 21) W. Krakow, J. T. Wetzel and D. A. Smith: *Philos. Mag. A* **53**(1986) 739-754.
- 22) H. Nakashima and M. Takeuchi: *Tetsu-to-Hagane* **86**(2000) 73-78.