

面心立方(001)方向 AB 合金薄膜表面层的有序无序相变^{*}

潘江陵¹⁾²⁾ 倪 军^{1)†}

1) 清华大学物理系, 北京 100084)

2) 中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083)

(2005 年 3 月 10 日收到 2005 年 6 月 6 日收到修改稿)

采用平均场近似方法对两组元面心立方合金薄膜的有序无序相转变过程进行模拟计算, 结果表明, 合金薄膜的有序无序相变受薄膜层数奇偶性的影响. 薄膜层数奇偶性不同, 会导致薄膜具有不同的相结构和热力学性质. 在弱表面偏析作用下, 对于偶数层薄膜, 由于薄膜边界对称性破缺, 对应体组分 $x = 0.5$ 的化学势区间, 偶数层薄膜有序无序相变过程中出现了中间温度相和浸润现象. 而奇数层薄膜的有序无序相变类似体材料的相变. 在强表面偏析作用下, 由于受表面偏析作用和有限尺寸效应影响, 对应体组分 $x = 0.5$ 的化学势区间, 奇数层薄膜中出现 $(AB)_n$ A 相, 它不存在严格热力学意义上的有序无序相变.

关键词: 合金薄膜, 有序无序相变, 浸润现象, 准热力学相变

PACC: 6460, 6860

1. 引 言

合金薄膜材料由于周期性边界条件在表面处断开, 受表面场和有限尺寸效应的影响, 出现了表面偏析^[1,2], 反相畴界^[3,4], 表面诱导有序^[5], 表面诱导无序^[6] 表面的有序无序相变不同于体的相变等现象^[7,8]. 表面是薄膜与真空, 或气体的交界面, 其原子键在表面处断开, 因此在表面会发生原子弛豫和重构, 其表面的成分有时也会发生变化. 使表面在催化, 腐蚀, 薄膜生长, 薄膜材料和薄膜器件的性质等方面起着非常重要的作用. 因此合金薄膜材料表面的结构和性质在实验和理论上都得到了广泛的研究^[1-14]. 实验上, Reichert 等人^[1]用 X 射线衍射实验方法对 $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 表面进行分析, 结果表明随着表面深度的增加, Au 原子的偏析效应将呈指数衰减现象. Ern 等^[9]用 X 射线衍射实验方法对外延生长的 $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ 薄膜的有序无序相变进行研究, 结果表明, 温度低于相变温度 T_0 时, 在 $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ 薄膜表面出现了厚度为 L 的无序表面层, 在无序表面层中

出现了浸润现象. 无序表面层的厚度 L 是温度 T 的函数.

Ni_3Al 和 Cu_3Au 有类似的结构, 对于完全有序的 Cu_3Au 和 Ni_3Al 合金体材料而言, 其有序结构可以看做是两种原子层在(001)方向的堆积. 一种是纯 Cu (Ni) 原子层, 用“ A ”来标记(或温度不为零时, 绝大部分为 Cu (Ni) 原子), 另一种为 Cu (Ni) 和 Au (Al) 原子各占一半, 用“ C ”标记(或温度不为零时, Cu (Ni) 和 Au (Al) 原子在两套子格子上占据概率不同). 标记方法见文献 [15]. Cu_3Au 合金体的有序结构可以表示为... $ABCAC$... CuAu 合金体材料的有序结构可以表示为... $CCCC$... Cu_3Au 和 Ni_3Al 合金材料的表面层结构是“ A ”层还是“ C ”层? 实验测得完全有序的 $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 合金的表面结构为“ C ”^[10], 即 Cu 原子 Au 原子各占一半. Sondericker 等^[11]用低能电子衍射的方法测得完全有序的 $\text{Ni}_3\text{Al}(001)$ 合金的表面有序结构也为“ C ”, 即 Ni 原子 Al 原子各占一半. 这是因为 Au (Al) 原子偏析在表面使得系统自由能更低结构更稳定. 在有序无序相变温度下, $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 表面存在浸润现象^[6]. 理论上, Sanchez 和

^{*} 国家自然科学基金(批准号: G10274036)资助的课题.

[†] E-mail: junni@mail.tsinghua.edu.cn

Moran-Lopez^[8]用集团变分方法对面心立方两组元 A_3B 合金系统的 (001) 表面的研究表明, 表面的有序无序相变受到表面偏析场的影响. 对于实际体系 Cu_3Au (001) 而言, Au 原子偏析导致表面诱导无序现象的发生, 其表面的有序无序相变类型不同于体的相变类型.

对只有几个到几十个原子层的超薄合金薄膜的研究表明, 薄膜的反相畴界、基态结构、有序无序相变都与薄膜层数的奇偶性有关^[4,15,16]. 白晓刚等^[4]对 (001) 方向的 Cu_3Au 超薄合金薄膜系统有序无序相变过程进行了模拟计算, 结果表明存在反相畴界的合金薄膜不同于体材料. 反相畴界和薄膜层数的奇偶性有关. 薄膜为奇数层时, 只出现保守性反相畴界 (或不出现反相畴界), 只有当薄膜为偶数层时, 薄膜才会出现非保守性反相畴界现象. 并且在非保守性反相畴界处发现浸润现象. 由于偶数层薄膜中存在非保守性反相畴界作用, 偶数层薄膜的基态结构比奇数层薄膜要复杂^[15], 偶数层薄膜的有序无序相变也比奇数层薄膜复杂. 在偶数层薄膜的有序无序相变过程中, 出现了中间温度相. 薄膜的有序无序相变表现出随薄膜层数奇偶性振荡变化行为^[16]. 有序无序相变是了解合金材料基本结构和热力学性质的主要途径, 本文主要进一步研究奇数层薄膜和偶数层薄膜表面层表现出不同的有序无序相变行为.

2. 理论模型和计算方法

我们研究的对象是 (001) 方向的面心立方薄膜合金. 在格子气模型的平均场近似下, 体系的结构由每个格点的原子占据概率来描述. 对于具有 $L1_0$ 有序结构的超薄合金薄膜体系, 我们可以按照处理具体 $L1_0$ 有序结构的面心立方体系的方法将合金薄膜体系分成四套子晶格. 由于我们只考虑面心立方 (001) 方向尺寸受限的合金薄膜体系, 所以体系可以看作是由沿 (001) 方向堆叠的平面构成的. 薄膜的层数就是 (001) 方向堆叠的平面个数. 每个平面由两套等价子晶格构成, 用 α, β 表示构成平面的两套等价子晶格^[17]. 这样, 两组元面心立方合金薄膜的结构就可以用原子 (例如 A 原子) 在原子层 i ($i = 1, 2, \dots, N$) 的晶格 (α, β) 上的占据概率 $P_{\nu, i}$ 来描述, 如果 i 原子层上的 ν 格点被 A 原子占据, 则 $P_{\nu, i} = 1$. 由于归一化约束条件, i 原子层 B 原子的占据概率为 $1 - P_{\nu, i}$. 如果层数 $i < 1$ 和 $i > N$, 则 $P_{\nu, i} = 0$. 我们

考虑最近邻和次近邻相互作用, 利用原子在晶格上的占据概率, 就可以将薄膜体系能量写成层内和层间原子相互作用能量^[17]之和

$$U = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} U_{i-2, i} + \frac{1}{2} U_{i-1, i} + U_{i, i} + \frac{1}{2} U_{i+1, i} + \frac{1}{2} U_{i+2, i} \right), \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} U_{i, i} &= -2n \cdot JZ_{i, i}^{\alpha\beta} P_{\alpha i} P_{\beta i} - \sum_{\nu=\alpha, \beta} n \cdot \alpha JZ_{i, i}^{\nu\nu} P_{\nu i} P_{\nu i}, \\ U_{i, i+1} &= - \sum_{\substack{\nu_1=\alpha, \beta \\ \nu_2=\alpha, \beta}} 2n \cdot JZ_{i, i+1}^{\nu_1\nu_2} P_{\nu_1 i} P_{\nu_2 i+1}, \\ U_{i, i+2} &= - \sum_{\nu=\alpha, \beta} 2n \cdot \alpha JZ_{i, i+2}^{\nu\nu} P_{\nu i} P_{\nu i+2}, \end{aligned} \quad (2)$$

n 表示每一层内的所有格点数, J 表示最近邻原子对相互作用. $J = (E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB})/4$ ^[18,19], E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} 分别表示 AA, BB, AB 原子对形成最近邻相互作用能. 我们取 $J = 1$, 其他的参数都将和相互作用能 J 约化. α 表示次近邻和最近邻相互作用能比值. 参照 CuAu 合金和 Co-Pt 合金实际体系, 我们取 $\alpha = 0.2$ ^[15,18,20]. $Z_{ij}^{\alpha\beta}$ 表示第 i 原子层的 α 子晶格中的格点和第 j 层的 β 子晶格中的格点的近邻格点配位数. 对于面心立方体系, $Z_{i, i}^{\alpha\alpha} = Z_{i, i}^{\beta\beta} = 4$, $Z_{i, i+1}^{\alpha\alpha} = Z_{i, i+1}^{\beta\beta} = 2$, $Z_{i, i+2}^{\alpha\alpha} = Z_{i, i+2}^{\beta\beta} = 1$. 将配位数, 方程 (2) 代入 (1) 中, 能量可以写成

$$\begin{aligned} U &= - \sum_{i=1}^N n \left\{ \alpha J \sum_{\nu} Z_{i, i-2}^{\nu\nu} P_{\nu, i-2} P_{\nu i} \right. \\ &\quad + J \sum_{\nu_1, \nu_2} Z_{i, i-1}^{\nu_1\nu_2} P_{\nu_1, i-1} P_{\nu_2 i} \\ &\quad + 2 \cdot JZ_{i, i}^{\alpha\beta} P_{\alpha i} P_{\beta i} + \alpha J \sum_{\nu} Z_{i, i}^{\nu\nu} P_{\nu i} P_{\nu i} \\ &\quad + J \sum_{\nu_1, \nu_2} Z_{i, i+1}^{\nu_1\nu_2} P_{\nu_1 i} P_{\nu_2 i+1} \\ &\quad \left. + \alpha J \sum_{\nu} Z_{i, i+2}^{\nu\nu} P_{\nu i} P_{\nu i+2} \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

设薄膜处在对称的表面场作用下, 并考虑表面场只对合金薄膜体系最外层原子产生作用. 超薄合金薄膜体系存在用表面约束场表示的表面能. 表面约束能的形式为

$$U_s = nh(P_{\alpha 1} + P_{\beta 1} + P_{\alpha N} + P_{\beta N}), \quad (4)$$

其中 h 为表面偏析场^[18]. 这样系统的总能量可以写为 $U_t = U + U_s$. 采用点概率近似, 可以将薄膜体系在平均场近似下的熵表示为

$$S = -\frac{n}{2} k_B \sum_{i=1}^N \sum_{\nu} (P_{\nu i} \ln P_{\nu i} + (1 - P_{\nu i}) \ln(1 - P_{\nu i})), \quad (5)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数. 体系中 A 原子的浓度可以表示为

$$x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_{ai} + P_{\beta i})/2. \quad (6)$$

第 i 层 A 原子的浓度可以写为 $x_i = (P_{ai} + P_{\beta i})/2$.

2. 将用点概率表示的系统总能量、熵、化学势代入自由能表达式 $F = U_i - TS - \mu n N(x_A - x_B)$, 其中 T 为温度, μ 为化学势. 得到用点概率表示的格子气模型系统的自由能. T 和 μ 作为控制参量, 采用集团变分方法对自由能求极小, 得到自由能极小的平衡态, 以及平衡态所对应的概率变量.

为了描述系统的有序无序相变, 我们定义了单层序参量^[15-17]

$$\eta_i = P_{ai} - P_{\beta i}. \quad (7)$$

当单层序参量为 1 时, 表示某套子格子全部被某种原子占据, 另一套子格子全部被另一种原子占据. 表示某一层是完全有序. 当单层序参量为 0 时, 表示某一层上某种原子在两套等价的子晶格上的占据概率完全相同.

3. 计算结果和讨论

3.1. 中间温度相和浸润现象

为比较奇数层薄膜和偶数层薄膜的区别, 我们分别选取了 11 层薄膜和 12 层薄膜, 分析在相同化学势下, 自由表面薄膜的表面层有序无序相变行为. 图 1 为表面偏析场取零, 化学势取 3.5 时, 11 层薄膜序参量和比热随温度变化图. 可以看出, 温度为零时, 薄膜的基态结构为 $(AB)_n A$. 随着温度的升高序参量不断减小, 当约化温度升高到 $k_B T/J = 3.41$ 附近时, 序参量不连续, 比热不连续, 薄膜从 $(AB)_n A$ 变到 $(AB)_n A_m$ 相. 当温度继续升高到约为 $k_B T/J = 5.11$ 时, 序参量连续变到零, 比热不连续, 薄膜从 $(AB)_n A_m$ 相变为完全无序相. 取相同化学势下, 计算体材料的有序无序相变发现, 奇数层薄膜和体材料的有序无序相变类似, 随温度的升高都是经历了从 $(AB)_n A$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) 到 $(AB)_n A$ 再到无序相的过程. 图 2 为表面偏析场取零, 化学势取 3.5 时, 12 层薄膜序参量和比热随温

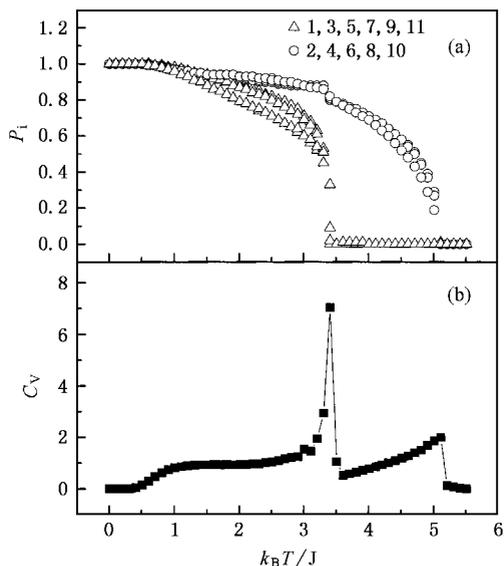


图 1 11 层薄膜序参量(a)和比热(b)随温度变化曲线图(化学势 $\mu/J = 3.5$, 表面偏析场 $h/J = 0.0$.(a)中三角形表示奇数层薄膜中的第奇数层, 空心圆表示奇数层薄膜中的第偶数层)

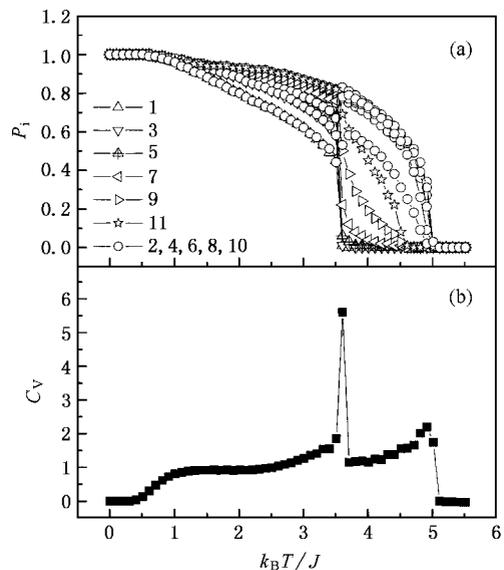


图 2 12 层薄膜序参量(a)和比热(b)随温度变化曲线图(化学势 $\mu/J = 3.5$, 表面偏析场 $h/J = 0.0$.其中(a)中空心圆表示偶数层薄膜中的第偶数层, 其他形状分别表示偶数层薄膜中的第奇数层)

度变化图. 可以看出, 温度为零时, 薄膜的基态结构为 $(AB)_n A$. 随着温度的升高序参量不断减小, 当约化温度升高到约为 $k_B T/J = 3.51$ 时, 序参量不连续, 比热不连续, 薄膜从 $(AB)_n A$ 变到某中间温度相(用 O_m 来表示). 这种相是在薄膜有序无序

相变过程中在温度不为零的区间出现并与基态相对称性不同的结构,所以称为中间温度相.从图中可以看出,偶数层薄膜有序无序相变过程中出现的中间温度相的序参量变化情况比较特殊,如果把自由表面为“ \mathcal{C} ”的一层看成第12层,自由表面为“ \mathcal{A} ”的一层看成第1层,则薄膜 O_m 相的第奇数层3,5,7,9,11层序参量先后连续的变为零,也即“ \mathcal{C} ”表面诱导的无序现象向薄膜内部隔层传播,在其自由表面为“ \mathcal{C} ”的一面发生了浸润现象.当温度继续升高到 $k_B T/J = 5.11$ 附近时,序参量连续变到零,比热不连续,薄膜从中间温度相变为完全无序相.随温度的升高,偶数层薄膜经历了从 $(\mathcal{A}\mathcal{C})_n, \mathcal{C}\mathcal{C}$ 到中间温度相再到无序相的过程.

我们通过对不同层数(8到20层)薄膜模拟计算得到相同的结果,即奇数层薄膜和偶数层薄膜的在弱表面偏析场下的有序无序相变行为有很大差异.奇数层薄膜相变类似体结构的相变,而对于偶数层薄膜而言,在化学势为2.5到4.0区域,由于薄膜 $(\mathcal{A}\mathcal{C})_n, \mathcal{C}\mathcal{C}$ 的两个自由表面不能关于薄膜中间层对称又没有形成反相畴界,偶数层薄膜在有序无序相变过程中会出现中间温度相和浸润现象.薄膜中间温度相的两个表面层结构不一致,会导致薄膜两边的序参量随温度的变化情况不一致.在自由表面层为“ \mathcal{C} ”结构的表面发生了浸润现象;“ \mathcal{C} ”表面诱导的无序现象向薄膜内部隔层传播.其透入深度和温度有关.而表面层为“ \mathcal{A} ”结构的表面层不存在浸润现象.其中“ \mathcal{C} ”结构表面层存在浸润现象和实验结果 $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 表面在有序无序相变温度下存在浸润现象相符合^[6,9].

3.2. 强表面偏析情况

在表面偏析场不为零的条件下,我们考虑偏析场大于零的情况,偏析场小于零的情况可以通过 A 原子和 B 原子的反转得到对称结构.对于奇数层薄膜,受强表面偏析作用的影响,对应体组分 $x = 0.5$ 的化学势区间,薄膜的两个表面层完全由某一种原子占据,又 $A-B$ 原子结合能量最小,次外层全由另一种原子占据,薄膜出现 $(\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{B})_n, \mathcal{A}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) [见文献 15].当出现 $(\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{B})_n, \mathcal{A}$ 这种相结构时,此时单层序参量始终为零,不能通过序参量来判断此类结构薄膜的有序无序相变.但我们可以通过分析其它热力学参数变化,例如比热 C_V ,来判断这种类型薄膜结构的转变.

为了详细了解 $(\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{B})_n, \mathcal{A}$ 相的特征,我们讨论了其比热随薄膜层数变化情况.图3为体的比热温度曲线和7,11,21层薄膜在化学势为零,在表面偏析场 $h/J = 4.0$ 时^[21,22],比热随温度变化的曲线图.由图可见,在约化温度 $k_B T/J = 5.21$ 附近,具有 $(\mathcal{A}\mathcal{C})_n, \mathcal{C}$ 相结构的体材料的比热发生突变,由此确定体结构发生相变.而对于7,11,21层薄膜而言,随温度的增加,比热曲线始终连续,根据热力学定义, $(\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{B})_n, \mathcal{A}$ 结构的薄膜不存在严格热力学意

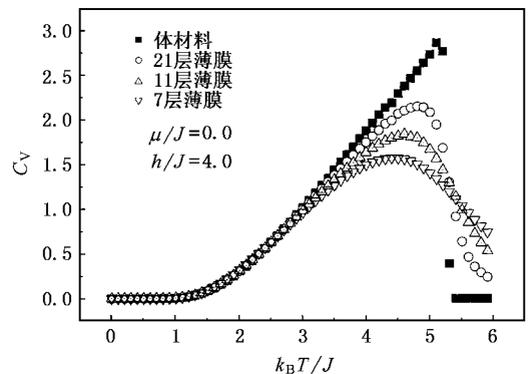


图3 7,11,21层 $(\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{B})_n, \mathcal{A}$ 相和体 $(\mathcal{A}\mathcal{C})_n, \mathcal{C}$ 相的比热随温度变化图(实心方形表示体的比热曲线,圆、正三角形和倒三角形分别表示21,11,7层薄膜的比热温度曲线)

义上的相变,但 $(\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{B})_n, \mathcal{A}$ 薄膜的比热出现了温度峰,薄膜的层数越大,比热峰也越尖,随着薄膜层数的增加,比热曲线的峰越来越尖锐.可以断定,当薄膜层数逐渐增加时,薄膜由准二维的材料变为三维的体材料,比热也由连续变为不连续, $(\mathcal{A}\mathcal{B})_n, \mathcal{A}$ 薄膜的相变类型就转变为体的相变.我们用温度峰值来描述薄膜在表面偏析和有限尺寸下的准热力学相变.对于实际体系而言, CuAu 合金薄膜在(001)方向就是 $\dots\mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{A}\dots$ 堆叠成的, Au 原子偏析在表面层^[23].可以预言,具有 $(\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{B})_n, \mathcal{A}$ 结构的准二维 CuAu 合金薄膜由于受到表面场和有限尺寸效应会表现出准热力学相变行为.

对于偶数层薄膜,对应体组分 $x = 0.5$ 的化学势区间,受强表面偏析作用的影响,薄膜的两个表面层完全由某一种原子占据,但由于薄膜的两个自由表面层不能关于薄膜中间层对称,偶数层薄膜并没形成 $(\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{B})_n, \mathcal{A}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$),而是形成了 $(\mathcal{A}\mathcal{C})_n, \mathcal{C}\mathcal{A}$ (化学势 μ/J 在-0.2到4区间)和 $(\mathcal{C}\mathcal{C})_n, \mathcal{B}\mathcal{A}$ (化学势 μ/J 在-8到-0.2区间)对称有序相^[15].此时薄膜的有序无序相变可以通过序参量

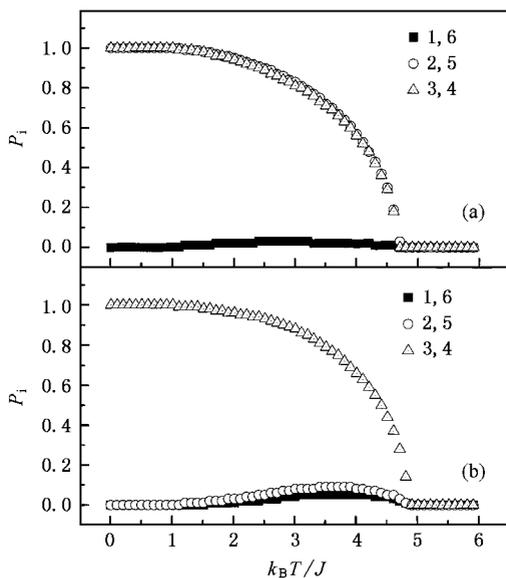


图4 6层薄膜序参量随温度变化曲线图 (a)化学势 $\mu/J = 2.0$, $h/J = 4.0$, 对应体组分 $x = 0.5$ 化学势区间, 薄膜出现的为 $A_6B_6B_6A_6$ 相。(b)化学势 $\mu/J = -2.0$, $h/J = 5.0$, 对应体组分 $x = 0.5$ 化学势区间, 薄膜出现的为 $A_3B_3B_3A_3$ 相

或比热随温度变化的不连续性来判断。我们选取了6层薄膜为例,分析了 $A_6B_6B_6A_6$ 和 $A_3B_3B_3A_3$ 相的序参量随温度变化情况,如图4所示。(a)为化学势 $\mu/J = 2.0$, 表面偏析场为 $h/J = 4.0$ 时,薄膜出现的相结构为 $A_6B_6B_6A_6$, 此时,薄膜的最外两层的序参量为零,薄膜的第2,3,4,5层的序参量随温度的升高不断减小,当温度升高到约为 $k_B T/J = 4.91$ 时,序参量连续变为零,比热不连续,薄膜从 $A_6B_6B_6A_6$ 变为无序相。(b)为化学势 $\mu/J = -2.0$, 表面偏析场为 $h/J = 5.0$ 时(因为表面偏析场大于4.4才会出现 $A_3B_3B_3A_3$ 相结构),薄膜出现的相结

构为 $A_3B_3B_3A_3$, 此时,薄膜的第3,4层的序参量随温度的升高不断减小,当温度升高到约为 $k_B T/J = 4.91$ 时,序参量连续变为零,比热不连续,薄膜从 $A_3B_3B_3A_3$ 变为无序相。总之,在强的表面偏析场作用下,对应体组分 $x = 0.5$ 的化学势区间,奇数层薄膜和偶数层薄膜会形成不相同相结构。

4. 结 论

本文主要采用平均场近似方法对两组元面心立方 AB 合金薄膜的有序无序相转变过程进行模拟计算,合金薄膜的有序无序相变受薄膜层数奇偶性的影响。在弱表面偏析场下,薄膜层数奇偶性不同,导致薄膜表面层的有序无序相变不同。对应体组分 $x = 0.5$ 的化学势区间,奇数层薄膜的有序无序相变类似体材料的相变,而偶数层薄膜在有序无序相变过程中会出现中间温度相,薄膜的中间温度相的两个表面层结构不一致,会导致薄膜两表面的序参量随温度的变化情况不一致,在自由表面层为“C”的表面发生了浸润现象;“C”表面诱导的无序现象向薄膜内部隔层传播,而表面层结构为“A”的表面层不存在浸润现象。在强表面偏析场下,薄膜层数奇偶性不同,会导致薄膜具有不同的相结构和热力学性质。对应体组分 $x = 0.5$ 的化学势区间,由于受表面场和有限尺寸效应的影响,奇数层薄膜中出现 $(AB)_n A$ 相,它不存在严格热力学意义上的有序无序相变。当薄膜层数逐渐增加,薄膜由准二维的材料变为三维的体材料, $(AA)_n (AB)_n A$ 薄膜的相变类型就转变为体的相变。相同条件下,偶数层薄膜不会出现 $(AB)_n A$ 相结构。

[1] Reichert H, Eng P J, Dosch H, Robinson I K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2006
 [2] Reichert H, Dosch H 1996 *Surf. Sci.* **345** 27
 [3] Polatoglou H M 1996 *Mater. Sci. Eng. B* **37** 177
 [4] Bai X G, Ni J, Gu B L 1999 *J. Tsinghua Univ. (Sci & Tech)* **39** 74
 [白晓刚、倪 军、顾秉林 1999 清华大学学报(自然科学版) **39** 74]
 [5] Schweika W, Binder K, Landau D P 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 3321
 [6] Mecke K R, Dietrich S 1995 *Phys. Rev. B* **52** 2107
 [7] Kumar V, Bennemann K H 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 278

[8] Sanchez J M, Moran-Lopez J L 1985 *Phys. Rev. B* **32** 3534
 [9] Ern C, Donner W, Dosch H, Adams B, Nowikow D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1926
 [10] Buck T M, Wheatley G H, Marchut L 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 43
 [11] Sondericker D, Jona F, Marcus P M 1986 *Phys. Rev. B* **33** 900
 [12] Zhou J, Xun K, Shen D F, Xia G Q, Zhen Y X, Chen L Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S217 (in Chinese) [周 健、荀 坤、沈德芳、夏国强、郑玉祥、陈良尧 1999 物理学报 **48** S217]
 [13] Li X H, Yang Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1510 (in Chinese) [李 晓红、杨 正 2004 物理学报 **53** 1510]

- [14] Zhang H , Zhang G Y , Li X , Liu S Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3152 (in Chinese) 张 辉、张国英、李 星、刘士阳 2004 物理学报 **53** 3152]
- [15] Xu Yanlin , Ni Jun , Iwata S 2005 *Materials Science Forum* , **475** 3189
- [16] NI J , LIU H , GU B L 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 1504
- [17] Sosa-Hernandez E M , Aguilera-Granja F , Moran-Lopez J L 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5392
- [18] Kroll D M , Gompper G 1987 *Phys. Rev. B* **36** 7078
- [19] Gompper G , Kroll D M 1988 *Phys. Rev. B* **38** 459
- [20] Bouar Y Le , Loiseau A , Finel A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 224203
- [21] Kessler M , Dieterich W , Majhofer A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 125412
- [22] Sanati M , Wang L G , Zunger A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 45502
- [23] Tersoff J 1990 *Phys. Rev. B* **42** 10965

Order-disorder phase transitions in the surface layers of fcc (001) AB alloy thin films *

Pan Jiang-Ling^{1 2)} Ni Jun^{1)†}

¹ *Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)*

² *School of Physics Science and Technology of Central South University , Changsha 410083 , China)*

(Received 10 March 2005 ; revised manuscript received 6 June 2005)

Abstract

The order-disorder phase transitions of the fcc AB alloy thin films in (001) direction are studied numerically by the cluster variation method. The computation results show that the order-disorder phase transitions of thin films are determined by the parity of the layer number of films. The thin films with different parity will show different phase structures and thermodynamic properties. When the surface field is weak, for films with even number of layers, in the chemical potential region corresponding to the bulk concentration $x = 0.5$, there appears the middle-temperature phase as well as the wetting phenomenon due to the missing of symmetry of the films. While for films with odd number of layers, the order-disorder phase transitions are similar with that of the bulk materials. When the surface field is strong, for films with odd number of layers, in the chemical potential region corresponding to the bulk concentration $x = 0.5$, there is an $(AB)_n A$ phase which does not show order-disorder phase transition with the increase of temperature due to the combined effect of the surface field and finite size.

Keywords : alloy films , order-disorder phase transition , wetting phenomenon , quasi-thermodynamic phase transition

PACC : 6460 , 6860

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274036).

† E-mail : junni@mail.tsinghua.edu.cn