

基于平衡态和非平衡态分子动力学 模拟研究锗烯热导率

董海宽, 修晓明, 史力斌

(渤海大学, 辽宁 锦州 121013)

摘 要: 利用平衡态和非平衡态分子动力学模拟的方法计算了锗烯的热导率。首先, 应用平衡态方法模拟了锗烯的热导率并进一步计算了热导率分解的各个分量。与石墨烯不同, 锗烯热导率较小且 κ^{in} 分量占主导。其次, 应用非平衡态方法模拟计算了一系列长度的锗烯热导率, 通过拟合得到不依赖长度的收敛热导率。最后, 比较平衡态和非平衡态两种模拟方法得到的结果。发现不仅在数值上结果是一致的, 而且通过拟合声子群速度将平衡态数据转换为长度依赖关系, 也可以与非平衡态数据很好地重合。因此, 基于平衡态和非平衡态两种方法应用 GPUMD 程序模拟计算的锗烯热导率都是有效且等价的。

关键词: 分子动力学; 锗烯; 热导率; 平衡态; 非平衡态

中图分类号: TK124

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)12-3990-07

分子动力学模拟 (molecular dynamics, MD) 是当前研究热传导性质最重要最有价值的工具之一, 能高效地实现对复杂结构的晶格动力学模拟。基于格林-久保 (Green-Kubo) 公式的平衡态分子动力学模拟 (equilibrium MD, EMD)^[1,2] 和傅里叶 (Fourier) 定律的非平衡态分子动力学模拟 (non-equilibrium MD, NEMD)^[3,4] 是 2 种主流研究晶格热传导的方法。但是对于模拟晶胞有限尺寸的影响, 这 2 种方法明显不同。在 EMD 方法中, 应用周期性边界条件, 通常可以得到不依赖模拟晶胞大小的热导率, 因此可以利用一个相对较小的模拟晶胞得到较稳定的计算结果^[5,6]。在 NEMD 方法中, 不同模拟晶胞的长度 (在传导方向上) 计算得到的热导率差异较大。当模拟晶胞长度小于声子平均自由程时, 热传导处于弹道输运阶段, 此时热导率要比无限长度收敛的热导率小很多。一般地, 由于相对较大的声子平均自由程, 很难模拟到热导率完全收敛的长度, 通常使用弹道—扩散外推公式估计随样品长度收敛的热导率^[7-10]。NEMD 方法模拟过程与实验测量过程类似。这种方法还可以直观地应用于有晶界纳米体系热传导的研究。所以, 关于应用 NEMD 方法计算热导率的报道比较多。有一些比较 EMD 和 NEMD 2 种方法的研究工作^[6,11], 报道了在三维体硅中可以得到一致的结果。然而, 有些研究显示 EMD 方

法模拟材料的热导率偏低^[10,12,13], 很多研究人员认为此方法的结果不可信, 导致使用其研究热导率的报道较少。最近, Fan 等人^[5,14]指出在 LAMMPS^[15]中实现的热电流公式不适用于一些多体势。我们发现这些显示 EMD 方法模拟材料热导率偏低的报道都是基于 LAMMPS 软件实施的计算。近年来, 对于具有原子厚度的二维结构材料, 因其不同于三维结构的热传导性质而倍受关注。一些研究发现石墨烯热导率 (约 3000 W/m·K) 高于金刚石 (约 2000 W/m·K)^[14,16], 而硅烯 (约 20 W/m·K) 却比三维的体硅 (约 150 W/m·K) 低很多^[10,17,18]。锗烯^[19,20]作为类石墨烯家族的新成员, 具有类似硅烯的扭曲结构。因此, 系统研究锗烯热传导性能, 同时比较 EMD 和 NEMD 两种模拟方法是非常有意义的。

本研究使用 EMD 和 NEMD 两种方法计算二维锗烯的热导率 κ , 详细地比较了 2 种方法的结果, 并验证 2 种方法的等效性。

1 计算方法及模拟细节

采用基于经典分子动力学理论由 Fan^[5]最新开发的 GPUMD 程序包^[21], 利用 EMD 和 NEMD 两种方法对二维锗烯的热导率进行了计算。我们先使用原始的 Tersoff 势参数^[22] (Org-Tersoff) 利用 EMD 方法对三

收稿日期: 2018-12-24

基金项目: 国家自然科学基金 (11674037); 辽宁省自然科学基金 (20180550102); 辽宁省教育厅基本科研项目 (LQ2017005)

作者简介: 董海宽, 男, 1981 年生, 硕士, 实验师, 渤海大学数理学院, 辽宁 锦州 121013, E-mail: dhk@bhu.edu.cn

维立方锗和二维锗烯进行了热导率的测试计算。之后又采用 Mahdizadeh 等人^[23]最新优化的 Tersoff 势参数 (Opt-Tersoff), 并利用 EMD 和 NEMD 2 种方法再次对锗烯的热导率进行了详细计算, 同时比较分析了 2 种方法获得的结果。为了与已有的研究结果进行比较, 单层锗烯的厚度设置为 0.422 nm^[23], 在 EMD 方法 (计算样品的体积 V) 和 NEMD 方法 (计算热流经过的横截面 S) 计算热导率时都会用到。

1.1 EMD 方法及模拟细节

EMD 方法计算热导率是基于 Green-Kubo 公式^[1,2]:

$$\kappa_{\mu\nu}(t) = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^t J_\mu(0) J_\nu(t') dt' \quad (1)$$

其表示热导率张量 $\kappa_{\mu\nu}(t)$ 作为热流自关联函数 (HCACF) $\langle J_\mu(0) J_\nu(t') \rangle$ 对关联时间 t 的积分。其中, k_B 是 Boltzmann 常数, T 是温度, V 是体积, J_μ 和 J_ν 分别是 μ 和 ν 方向上的热流。通常可以获得完整的热导率张量, 但对于二维结构的锗烯我们仅研究 x - y 平面上 2 个方向的热导率 κ_x 和 κ_y 。

对于 Tersoff 多体势, 热流 J 可以表示为^[4]

$$J = \sum_i \sum_{j \neq i} r_{ij} \frac{\partial U_j}{\partial r_{ij}} \cdot v_i \quad (2)$$

且 $r_{ij} \equiv r_j - r_i$, 其中 r_i , v_i 和 U_i 分别代表第 i 个原子的位移、速度和势能的矢量。根据文献[14], 我们考虑把热流分解, 即 $J = J^{\text{in}} + J^{\text{out}}$, 其中, J^{in} 包含 v_x 和 v_y 2 个速度矢量, 而 J^{out} 仅包含 v_z 。对于这样的热流分解, 相应的沿 x 方向的跑动热导率可分解为平面内 $\kappa_x^{\text{in}}(t)$ 、平面外 $\kappa_x^{\text{out}}(t)$ 及交叉项 $\kappa_x^{\text{cross}}(t)$, 具体表示为:

$$\kappa_x^{\text{in}}(t) = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^t dt' J_x^{\text{in}}(t') J_x^{\text{in}}(0) \quad (3)$$

$$\kappa_x^{\text{out}}(t) = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^t dt' J_x^{\text{out}}(t') J_x^{\text{out}}(0) \quad (4)$$

$$\kappa_x^{\text{cross}}(t) = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^t dt' J_x^{\text{in}}(t') J_x^{\text{out}}(0) \quad (5)$$

所以,

$$\kappa_x(t) = \kappa_x^{\text{in}}(t) + \kappa_x^{\text{out}}(t) + \kappa_x^{\text{cross}}(t) \quad (6)$$

在 EMD 模拟过程中, 对于三维的立方锗, 各方向均使用周期性边界条件, 选择大小约为 4.5 nm×4.5 nm×4.5 nm 的立方锗晶体为模拟晶胞, 包含 4096 个锗原子。对于二维的锗烯, 我们在 x - y 平面使用周期性边界条件, 在 z 方向使用自由边界条件, 选择大小约为 25 nm×26 nm×0.422 nm 近似方形的模拟晶胞, 包含 8640 个锗原子。我们已核查过这样尺寸的晶胞足够消除有限尺寸的影响^[5]。所有的 EMD 模拟计算都设置为室温 (300 K), 且选取的积分步长为 1 fs。我们先在 NPT 系综下充分弛豫 2 ns 后, 再切换到 NVE 系综,

其中最大关联时间设置为 5 ns, 总的平衡时间达 50 ns。为了得到更为精确的结果, 进行了 50 次这样的独立模拟用于取平均值及标准差。

1.2 NEMD 方法及模拟细节

NEMD 方法可以用来计算有限长度 (L) 体系的热导率 $\kappa(L)$, 根据 Fourier 定律^[3,4], 有

$$\kappa(L) = \frac{Q}{|\nabla T|} \quad (7)$$

其中, ∇T 代表温度梯度, Q 为热流密度, 表示单位时间通过单位面积的能量。我们通过在样品两端定义热源和冷源来施加温度梯度, 来获得热流的响应, 再结合上式计算热导率。当系统达到稳定状态后, 热流密度 Q 可以通过热源和冷源之间的能量转移率 dE/dt 来计算得到,

$$Q = \frac{dE/dt}{S} \quad (8)$$

其中, S 为样品的横截面积。

在 NEMD 模拟过程中, 经过大量的测试, 我们最终选取 40~320 nm 范围内一系列长度 (沿 x 方向) 的锗烯 NEMD 样品 (10 个不同长度的样品), 宽度都约为 10 nm (y 方向)。如图 1 所示, 将每个样品沿热流方向 (x 方向) 划分成等长的 51 个区域, 标记为 0~50 组。其中第 0 组所有原子被固定 (即速度为 0), 作为隔热层, 防止热量反向交换; 除去被固定的原子, 余下的 50 组原子被施加一个外部的非平衡热流。温度梯度是通过使用 Nosé-Hoover 局部热域^[24,25]来实现的, 以保持温度由热源 (第 1 组原子) 到冷源 (第 50 组原子) 的梯度分布, 其中热流大小可以通过系统和冷热源交换的能量来计算。我们将热源和冷源温度分别设置为 330 和 270 K。NEMD 模拟中系统的平衡也都设置为室温, 步长设为 0.5 fs。随着选取样品长度的增加, 各系统的平衡和统计抽样时间也跟着增加。样品先在 NPT 系综下平衡至少 1.5 ns, 再切换到 NVT 系综下平衡至少 1 ns, 然后再用至少 5 ns 统计稳定的温度梯度下的热流和温度分布, 再根据公式 (7) 的傅里叶定律

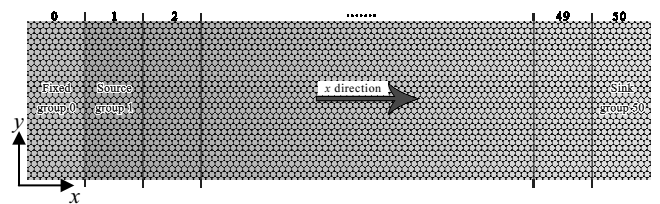


图 1 在 NEMD 模拟中锗烯样品分组设置示意图

Fig.1 Schematic of group setup of germanene sample in NEMD simulation

计算热导率。为了获得更为精确的结果,每个长度的样品都进行了多达 10 次这样的独立模拟用于取平均值及标准差。

2 结果与讨论

2.1 EMD 结果

为了测试模拟方法和势参数的有效性,我们基于 EMD 方法先使用 Org-Tersoff 势模拟计算了立方锗和锗烯热导率,再使用新的 Opt-Tersoff 势计算了锗烯的热导率,图 2 分别给出了模拟后的晶胞结构及热导率曲线。通过观察图 2g 立方锗热导率的平均值在关联时间大于 200 ps 时基本已经收敛,因此,选择时间间隔 200~500 ps 的 50 次独立模拟数据来计算热导率的平均值和标准差,可得立方锗热导率值为 $81.5 \pm 4.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。值得一提的是我们每次独立模拟的热导率都是 x 、 y 和 z 3 个方向热导率的平均值。我们的结果介于同样使用 Org-Tersoff 势的 Dong 等人^[26]的模拟结果 $114 \pm 3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和实验^[27,28]结果 $62 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间。与实验之间差异主要来自样品成分、结构尺寸以及温度的影响。而与 Dong 等人的差异主要是他们计算体

系偏小。从图 2b 和 2c 2 种势模拟的结构可直观看出新的 Opt-Tersoff 势平衡后整体结构比原始的 Org-Tersoff 势更平整有序,而通过图 2e 和 2f 2 种势模拟的局部放大结构可看出新势更能规整有序地描述锗烯原子之间的扭曲,而 Org-Tersoff 势平衡后的结构也有扭曲但比较零乱无序。由图 2h 和 2i 可知,锗烯热导率收敛速度比立方锗快很多,且 Opt-Tersoff 势比 Org-Tersoff 势收敛要慢。同样选取 200~500 ps 时间间隔来计算锗烯的热导率,可得基于 Org-Tersoff 势和 Opt-Tersoff 势的热导率分别为 $\kappa_{\text{emd}}^{\text{org}} = 5.7 \pm 0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $\kappa_{\text{emd}}^{\text{opt}} = 7.7 \pm 0.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这里锗烯的热导率是 x 和 y 方向的平均值,先不考虑各向是否异性。我们的结果与 Mahdizadeh 等人^[23]的结果比较发现,他们使用 Org-Tersoff 势得到的结果仅为 $1.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,比本研究结果小很多;而使用 Opt-Tersoff 势的结果为 $8.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,略大于我们的结果。由于他们没有给出具体的模拟细节,所以无法判断具体的差异。应该与 Fan 等人^[5,14,29]报道的 LAMMPS 软件对于一些多体势的热流公式有问题相关。此外,可以发现即使用相同的势参数,二维锗烯的热导率比三维立方锗还要低很多。

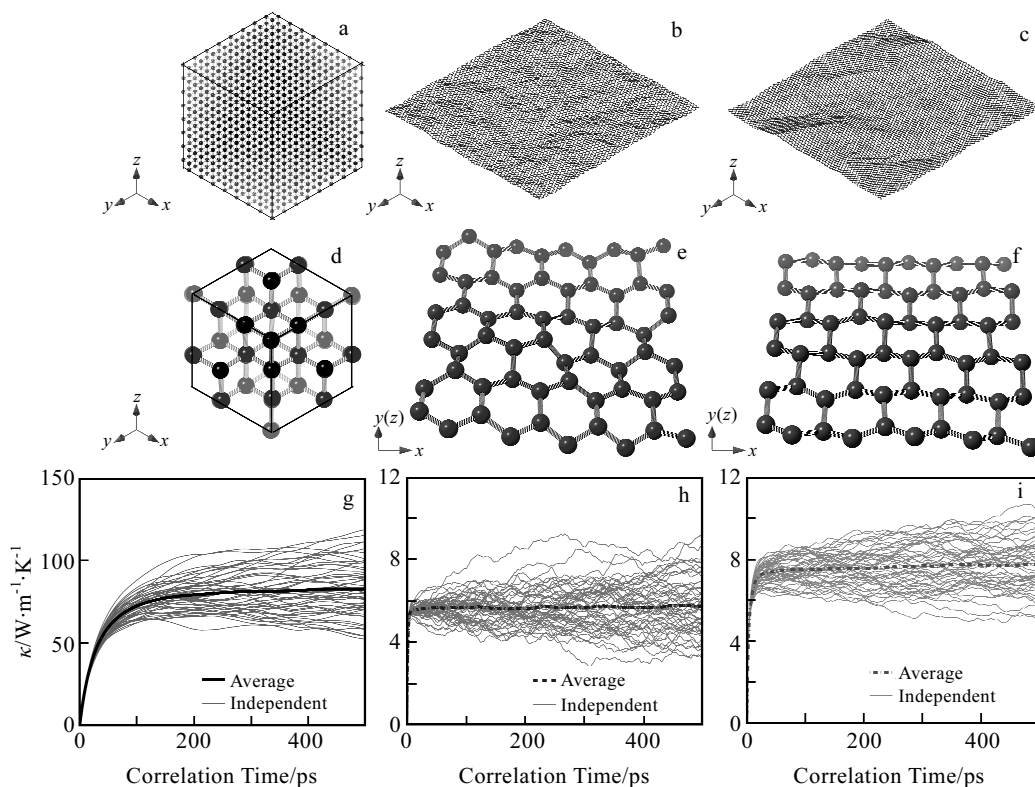


图 2 EMD 模拟的晶胞结构及计算的热导率曲线

Fig.2 Crystal structure of EMD simulation (a~c), corresponding local amplified structure (d~f), and running thermal conductivity curves (g~i): (a, d, g) bulk germanium, (b, e, h) germanene simulated using Org-Tersoff potential, and (c, f, i) germanene simulated using Opt-Tersoff potential

而石墨烯的热导率不但高于金刚石, 且是锗烯的几百倍。因此, 二维材料独特的热输运性能是很有研究价值的。

按热导率的分解公式 (3) ~ (5), 我们进一步研究了锗烯热导率的各个分量。如图 3 所示, 显示了我们在 x 方向 (Z 字型) 和在 y 方向 (扶手椅型) 使用 Opt-Tersoff 势模拟锗烯热导率的各个分量。首先, 可以直接看出 x 方向和 y 方向 50 次模拟的热导率各分量的平均值大小和变化趋势基本是一致的。说明在锗烯平面 x 和 y 2 个方向上的热导率各项同性。因此, 我们可以用公式 $\kappa = (\kappa_x + \kappa_y) / 2$ 计算热导率的分量, 同样都选取时间间隔 0.2~0.5 ns 的模拟数据计算热导率各分量, 可得 $\kappa^{\text{in}} = 7.0 \pm 0.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\kappa^{\text{out}} = 1.1 \pm 0.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $\kappa^{\text{cross}} = -0.4 \pm 0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。可看出锗烯的热导率 κ^{in} 分量远高于 κ^{out} 分量, 占主导。与 Fan 等人^[14]报道的石墨烯不同, 石墨烯热导率约 $2900 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 而 κ^{out} 分量约为 $2050 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 占主导。因此, 二维体系热导率分量的引入可以很好地揭示不同二维材料热导率的差异。

2.2 NEMD 结果

为了检验 EMD 和 NEMD 2 种方法是否一致, 我们使用 Opt-Tersoff 势参数进一步利用 NEMD 方法模拟计算了一系列长度的锗烯样品。图 4 给出了 NEMD 方法计算热导率相关量的拟合举例 (以 40 nm 样品为例), 图 4a 显示了从第 1 组热源到第 50 组冷源之间的温度梯度 $|\nabla T|$ 的线性拟合过程, 选取中间线性变化的红色温度区域进行线性拟合, 可直接得到 $|\nabla T|$, 即拟合直线斜率的绝对值。图 4b 显示了稳态下, 通过线性拟合热源和冷源能量随时间的变化得到一致的热、冷源的能量转换率 $|dE/dt|$, 再求出热流密度 Q , 最后通过公式 (7), Fourier 定律求出这一长度样品的热导率。表 1 中列出了 NEMD 方法 10 次独立模拟计算的各长度样品的热导率及相关数据。热导率与长度依赖关系可以用弹道-扩散输运外推公式^[7-10]描述,

$$\frac{1}{\kappa(L)} \approx \frac{1}{\kappa_\infty} + \frac{\lambda_\infty}{\kappa_\infty} \cdot \frac{1}{L} \quad (9)$$

其中, $\kappa(L)$ 为模拟长度为 L 样品的热导率, κ_∞ 为无限长度样品的热导率, λ_∞ 为有效声子平均自由程 (MFP)。图 5a 显示了计算的各长度锗烯的热导率, 并根据公式 (9) 的线性关系可拟合出不依赖长度收敛

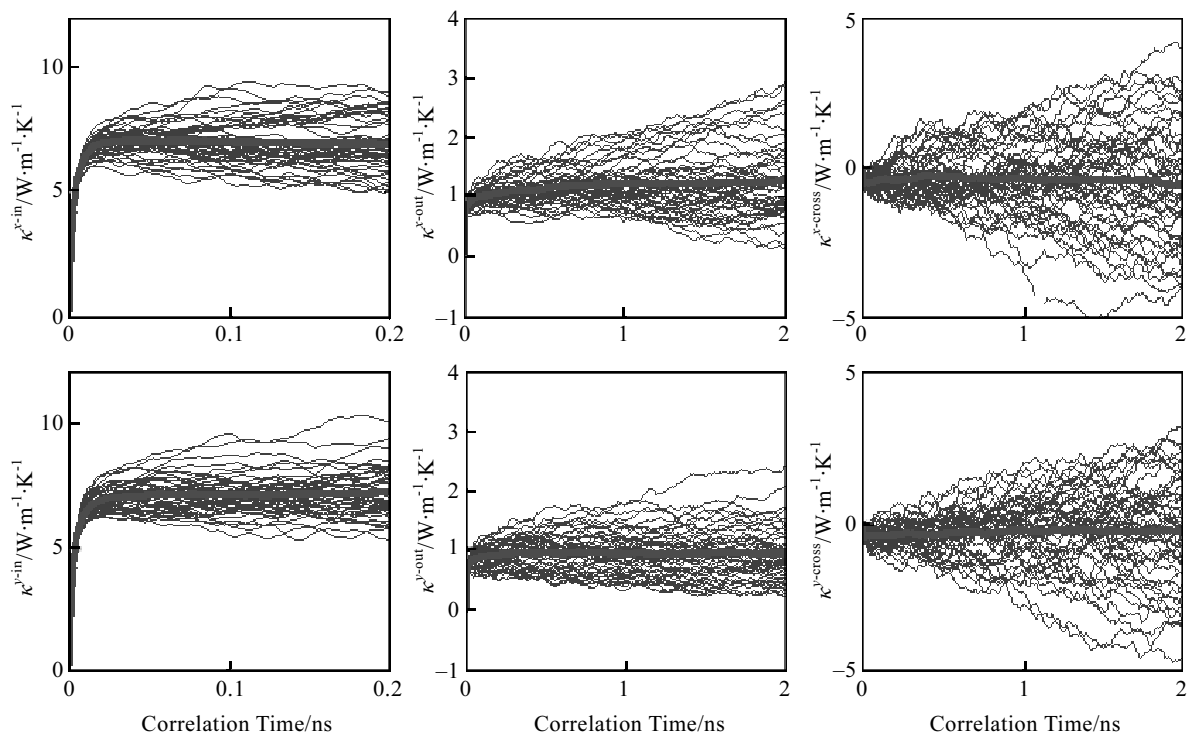


图 3 在锗烯平面 x 和 y 2 个方向上使用 Opt-Tersoff 势获得的各分量的热导率 (黑色细线是 50 次独立模拟的结果, 红色粗线代表独立模拟的平均值)

Fig.3 Thermal conductivity component obtained by the Opt-Tersoff potential in both x direction and y direction of the germanene plane (the black thin lines are results from 50 independent simulations and the red thick lines represent the averages over independent simulations)

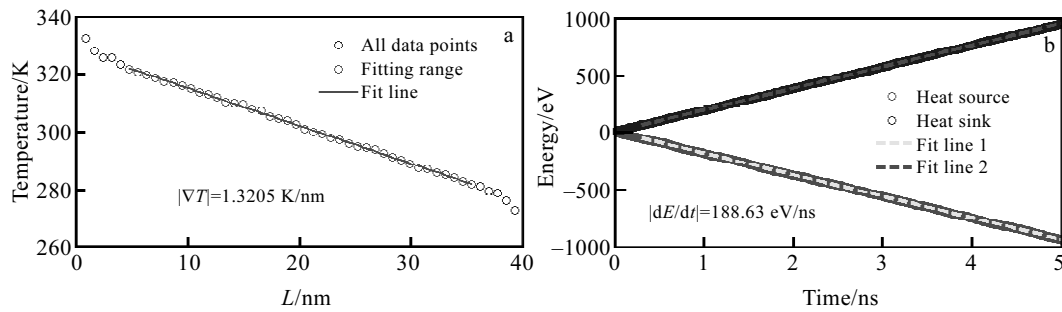


图 4 40 nm 长样品每组原子的平均温度分布情况和稳态下热源和冷源的能量随时间的变化

Fig.4 Temperature distribution of each group of atoms divided in the sample with length of 40 nm (a) and energy of the heat source and heat sink as a function of the time in steady state (b)

表 1 NEMD 模拟的各长度锗烯样品的温度梯度 $|\Delta T|$, 能量转换率 dE/dt , 热导率 $\kappa(L)$ 和平均热导率 $\overline{\kappa(L)}$
Table 1 Temperature gradient $|\Delta T|$, energy transfer rate dE/dt , thermal conductivity $\kappa(L)$, and the average thermal conductivity $\overline{\kappa(L)}$ of germanene samples with different lengths simulated by NEMD

L/nm		Simulation time										$\overline{\kappa(L)}$
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
40.1	$ \nabla T /\text{K}\cdot\text{nm}^{-1}$	1.32	1.29	1.26	1.23	1.24	1.23	1.23	1.29	1.29	1.25	
	$dE/dt/\text{eV}\cdot\text{ns}^{-1}$	188.63	175.10	168.95	173.84	181.60	187.06	180.16	175.48	183.53	171.79	
	$\kappa(L)/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	5.28	5.01	4.97	5.22	5.41	5.62	5.42	5.05	5.25	5.09	5.2 ± 0.2
60.2	$ \nabla T /\text{K}\cdot\text{nm}^{-1}$	0.89	0.90	0.90	0.90	0.92	0.90	0.92	0.90	0.90	0.90	
	$dE/dt/\text{eV}\cdot\text{ns}^{-1}$	132.39	140.40	135.15	127.39	130.93	139.19	136.70	137.52	130.58	142.65	
	$\kappa(L)/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	5.52	5.78	5.58	5.24	5.30	5.70	5.55	5.63	5.35	5.90	5.6 ± 0.2
80.3	$ \nabla T /\text{K}\cdot\text{nm}^{-1}$	0.66	0.62	0.69	0.65	0.74	0.66	0.67	0.66	0.68	0.66	
	$dE/dt/\text{eV}\cdot\text{ns}^{-1}$	108.52	109.14	112.04	110.06	117.67	105.52	116.25	112.37	124.42	115.29	
	$\kappa(L)/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	6.13	6.47	6.02	6.30	5.90	5.91	6.41	6.26	6.73	6.50	6.3 ± 0.3
100.3	$ \nabla T /\text{K}\cdot\text{nm}^{-1}$	0.56	0.55	0.54	0.59	0.54	0.52	0.57	0.54	0.53	0.55	
	$dE/dt/\text{eV}\cdot\text{ns}^{-1}$	87.48	96.30	95.09	92.97	95.12	100.58	95.07	94.53	99.04	89.69	
	$\kappa(L)/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	5.82	6.48	6.48	5.80	6.58	7.20	6.21	6.46	6.94	6.03	6.4 ± 0.4
120.4	$ \nabla T /\text{K}\cdot\text{nm}^{-1}$	0.47	0.45	0.44	0.49	0.45	0.48	0.47	0.46	0.46	0.46	
	$dE/dt/\text{eV}\cdot\text{ns}^{-1}$	84.43	84.64	84.12	83.89	83.34	76.61	81.23	81.23	81.97	82.64	
	$\kappa(L)/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	6.59	7.00	7.01	6.27	6.84	5.89	6.37	6.48	6.62	6.61	6.6 ± 0.3
160.5	$ \nabla T /\text{K}\cdot\text{nm}^{-1}$	0.36	0.37	0.36	0.36	0.37	0.36	0.38	0.36	0.34	0.33	
	$dE/dt/\text{eV}\cdot\text{ns}^{-1}$	63.92	69.94	65.60	70.71	62.66	65.53	64.06	63.89	62.73	64.59	
	$\kappa(L)/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	6.65	6.94	6.84	7.30	6.34	6.71	6.29	6.56	6.80	7.15	6.8 ± 0.3
200.7	$ \nabla T /\text{K}\cdot\text{nm}^{-1}$	0.30	0.30	0.29	0.29	0.29	0.29	0.30	0.31	0.28	0.27	
	$dE/dt/\text{eV}\cdot\text{ns}^{-1}$	52.40	52.18	55.83	54.47	51.53	49.40	52.89	55.08	56.84	56.24	
	$\kappa(L)/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	6.56	6.48	7.23	6.94	6.58	6.24	6.56	6.61	7.48	7.62	6.8 ± 0.4
240.8	$ \nabla T /\text{K}\cdot\text{nm}^{-1}$	0.26	0.24	0.23	0.24	0.25	0.24	0.23	0.24	0.25	0.24	
	$dE/dt/\text{eV}\cdot\text{ns}^{-1}$	47.42	42.92	47.75	44.87	43.26	47.09	47.72	46.04	45.22	46.72	
	$\kappa(L)/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	6.86	6.48	7.52	6.87	6.52	7.12	7.55	7.06	6.80	7.24	7.0 ± 0.3
280.9	$ \nabla T /\text{K}\cdot\text{nm}^{-1}$	0.22	0.20	0.22	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.22	0.21	
	$dE/dt/\text{eV}\cdot\text{ns}^{-1}$	40.97	40.46	38.54	39.83	39.67	41.55	39.02	39.09	39.55	41.29	
	$\kappa(L)/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	6.84	7.31	6.58	6.94	6.94	7.15	6.95	7.16	6.80	7.33	7.0 ± 0.3
321.0	$ \nabla T /\text{K}\cdot\text{nm}^{-1}$	0.18	0.19	0.18	0.19	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	
	$dE/dt/\text{eV}\cdot\text{ns}^{-1}$	34.87	36.04	34.02	36.36	35.18	35.20	34.61	36.89	36.78	36.23	
	$\kappa(L)/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	7.01	6.93	6.80	7.13	6.97	7.11	6.64	7.16	7.10	7.11	7.0 ± 0.3

的锗烯热导率 κ_{∞} 约为 $7.7\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 有效声子平均自由程 λ_{∞} 约为 19.6 nm 。如图 5b 所示给出了计算的一系列长度锗烯样品的热导率及外推拟合曲线, 发现我们

模拟的样品长度远大于平均自由程, 因此通过已知一系列长度样品的热导率应用公式 (9) 外推出的收敛的热导率是比较准确的。

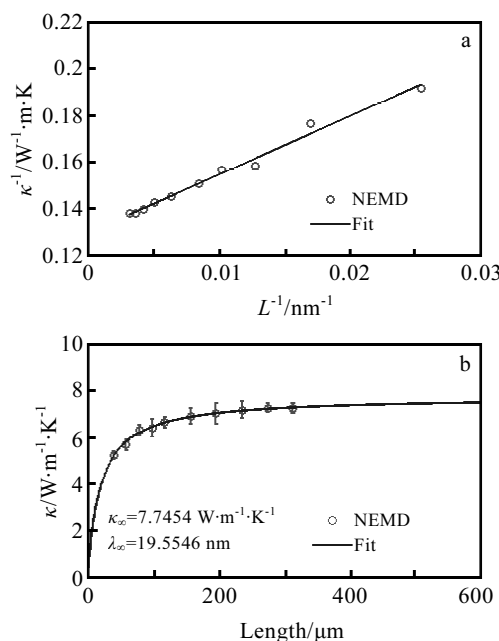


图 5 $1/\kappa$ 和 $1/L$ 之间的拟合线性关系和锗烯热导率随样品长度的函数关系

Fig.5 Linear relationship between $1/\kappa$ and $1/L$ (a), the thermal conductivity of germanene as a function of the length of a series of samples (b)

2.3 等效的 EMD 和 NEMD 结果

因我们大量的模拟计算 (50 次 EMD 模拟, 10 次一系列样品的 NEMD 模拟), 直接比较 2 种方法计算得到锗烯热导率的结果, 可发现 EMD 方法模拟的结果 ($7.7 \pm 0.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 与 NEMD 方法计算后外推无限长度的结果 (约为 $7.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 完全一致。此外, 根据有效声子群速度 v_{eff} 的公式^[14]:

$$L_{\text{dep}} \approx v_{\text{eff}} t_{\text{dep}} \quad (10)$$

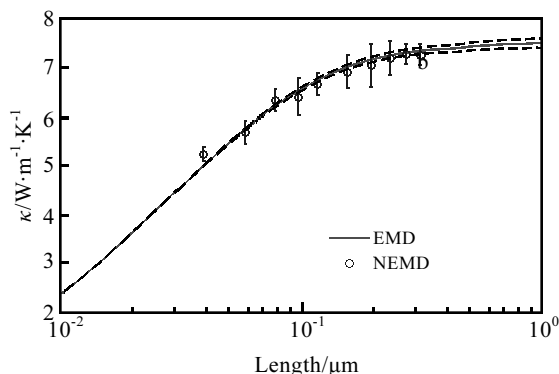


图 6 基于 EMD 和 NEMD 方法模拟的锗烯热导率

Fig.6 Thermal conductivity of germanene based on EMD and NEMD simulations

将 EMD 结果与关联时间 t_{dep} 的关系转换为与依赖长度 L_{dep} 的关系^[30], 进一步比较 2 种方法的结果。如图 6 所示, 根据上述公式 (10), 把 v_{eff} 作为一个自由参数, 使 EMD 模拟的数据线更好与 NEMD 数据点重合, 通过拟合, 发现 2 种方法的数据变化趋势一致且符合得很好, 粗略得到 v_{eff} 约为 9.6 km/s。因此, 对于锗烯热导率的计算, EMD 和 NEMD 2 种方法的实施都是正确且有效的, 也说明二者之间的等效性。

3 结 论

1) 采用分子动力学模拟方法计算了锗烯热导率。先应用 EMD 方法检验了 Org-Tersoff 和 Opt-Tersoff 2 种势参数模拟结果的区别, 发现 Opt-Tersoff 势参数能更好地描述锗烯的扭曲结构。然后, 进一步应用 EMD 方法模拟计算了锗烯平面 2 个方向的热导率分量, 发现锗烯热导率 κ^{in} 分量占主导, 不同于石墨烯。应用 NEMD 方法模拟计算了一系列长度锗烯的热导率, 并拟合出不依赖长度的锗烯热导率。最后, 发现在数值上 EMD 和 NEMD 2 种方法得到的热导率完全一致。

2) 通过拟合声子群速度将 EMD 结果转换为长度依赖关系与 NEMD 所用数据点也都能很好地重合, 证明我们使用的 2 种方法都是准确且等价的。同时, 也都得到了基于 Opt-Tersoff 势参数收敛的锗烯热导率约为 $7.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

参考文献 References

- [1] Green M S. *J Chem Phys*[J], 1954, 22(3): 398
- [2] Kubo R. *J Phys Soc Jpn*[J], 1957, 12(6): 570
- [3] Ikeshoji T, Hafskjold B. *Mol Phys*[J], 1994, 81(2): 251
- [4] Jund P, Jullien R. *Phys Rev B*[J], 1999, 59(21): 13 707
- [5] Fan Z Y, Pereira L F C, Wang H Q *et al. Phys Rev B*[J], 2015, 92(9): 094 301
- [6] Sellan D P, Landry E S, Turney J E *et al. Phys Rev B*[J], 2010, 81(21): 214 305
- [7] Mortazavi B, Rahaman O, Rabczuk T *et al. Carbon*[J], 2016, 106: 1
- [8] Wang Xinyu, Hong Yang, Ma Dongwei *et al. J Mater Chem C* [J], 2017, 5(21): 5119
- [9] Wang X Y, Hong Y, Chan P K L *et al. Nanotechnology*[J], 2017, 28(25): 255 403
- [10] Zhang Xiaoliang, Xie Han, Hu Ming *et al. Phys Rev B*[J], 2014, 89(5): 054 310
- [11] Howell P C. *J Chem Phys*[J], 2012, 137(22): 224 111
- [12] Zhang T T, Zhu L Y. *Phys Chem Chem Phys*[J], 2017, 19(3): 1757

- [13] He Y P, Savić I, Donadio D *et al. Phys Chem Chem Phys*[J], 2012, 14(47): 16 209
- [14] Fan Z Y, Pereira L F C, Hirvonen P *et al. Phys Rev B*[J], 2017, 95(14): 144 309
- [15] Plimpton S. *J Comput Phys*[J], 1995, 117(1): 1
- [16] Yeo J J, Liu Z S. *J Comput Theor Nanosci*[J], 2014, 11(8): 1790
- [17] Hu Ming, Zhang Xiaoliang, Poulikakos D. *Phys Rev B*[J], 2013, 87(19): 195 417
- [18] Xie Han, Ouyang Tao, Germaneau É *et al. Phys Rev B*[J], 2016, 93(7): 075 404
- [19] Dávila M E, Xian L, Cahangirov S *et al. New J Phys*[J], 2014, 16(9): 095 002
- [20] Acun A, Zhang L, Bampoulis P *et al. J Phys: Condens Matter* [J], 2015, 27(44): 443 002
- [21] Fan Z Y, Chen W, Vierimaa V *et al. Comput Phys Comm*[J], 2017, 218: 10
- [22] Tersoff J. *Phys Rev B*[J], 1989, 39(8): 5566
- [23] Mahdizadeh S J, Akhlagi G. *J Mol Graphics Modell*[J], 2017, 72: 1
- [24] Nosé S. *J Chem Phys*[J], 1984, 81(1): 511
- [25] Hoover W G. *Phys Rev A*[J], 1985, 31(3): 1695
- [26] Dong J J, Sankey O F, Myles C W. *Phys Rev Lett*[J], 2001, 86(11): 2361
- [27] Slack G A, Glassbrenner C. *Phys Rev*[J], 1960, 120(3): 782
- [28] Asen-Palmer M, Bartkowski K, Gmelin E *et al. Phys Rev B* [J], 1997, 56(15): 9431
- [29] Fan Z Y, Uppstu A, Harju A. *2D Mater*[J], 2017, 4(2): 025 004
- [30] Lepri S, Livi R, Politi A. *Phys Rep*[J], 2003, 377(1): 1

Study of Thermal Conductivity of Germanene Based on the Equilibrium and Non-Equilibrium Molecular Dynamics

Dong Haikuan, Xiu Xiaoming, Shi Libin
(Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: The thermal conductivity of germanene was calculated using the equilibrium and the non-equilibrium molecular dynamics simulations. Firstly, the thermal conductivity of germanene was simulated by the equilibrium method, and the components of thermal conductivity decomposition were further calculated. Unlike graphene, the thermal conductivity of germanene is small and the component κ^{in} is dominant. Secondly, the non-equilibrium method was used to simulate and calculate the thermal conductivity of germanene with a series of lengths and the thermal conductivity of the convergence with the non-dependent length was obtained by fitting. Finally, it is found that the numerical results are consistent by comparing both the equilibrium and the non-equilibrium methods, and the simulation data of the equilibrium can be transformed into a length dependent relation by fitting the phonon group velocity, which can also be overlapped with the non-equilibrium data points. Therefore, we have determined that the thermal conductivity of germanene is effective and equivalent, which is calculated using the GPUMD package based on both the equilibrium and the non-equilibrium methods.

Key words: molecular dynamics; germanene; thermal conductivity; equilibrium; non-equilibrium

Corresponding author: Dong Haikuan, Master, Experimenter, School of Mathematics and Physics, Bohai University, Jinzhou 121013, P. R. China, E-mail: dhk@bhu.edu.cn