

应变调控下 Zr 掺杂石墨烯中鲁棒的拓扑性质*

王娅童^{1)2)#} 胡岳芳^{1)2)#} 袁丹文¹⁾²⁾ 陈巍^{3)4)†} 张坦^{5)‡} 张薇^{1)2)3)††}

1) (福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福州 350117)

2) (福建省太阳能转换与储能工程技术研究中心, 福州 350117)

3) (福建师范大学碳中和研究院, 福州 350007)

4) (福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

5) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2025 年 11 月 1 日收到; 2025 年 12 月 17 日收到修改稿)

二维拓扑材料因其无耗散的边界态成为低功耗电子器件的理想候选材料. 作为典型的二维体系, 理论预言石墨烯在自旋-轨道耦合相互作用下存在量子自旋霍尔效应, 但其能隙仅为微电子伏量级, 这严重制约了其在实际器件中的应用. 本文基于第一性原理计算, 研究了 IVB 族 4d 过渡金属元素 Zr 晶格掺杂石墨烯形成的 Zr_2C_{12} 体系在应变调控下的电子结构和拓扑性质. 声子谱计算表明, 处于自由状态的 Zr_2C_{12} 具有良好的动力学稳定性. 电子结构研究表明, 在不考虑自旋-轨道耦合相互作用时, 处于自由状态的 Zr_2C_{12} 呈现出狄拉克半金属相, 其狄拉克点处的费米速度比石墨烯的略低. 考虑自旋-轨道耦合相互作用后, 狄拉克点打开了 4.09 meV 的能隙, 该能隙比未掺杂的石墨烯大三个数量级. 通过宇称计算确认 Z_2 拓扑不变量为 1, 体系转变为二维拓扑绝缘体. 在 -5% 至 6% 的大范围应变内, 体系始终保持动力学稳定, 且仍为 $Z_2 = 1$ 的拓扑绝缘体相, 展现出鲁棒的拓扑性质. 其能隙大小随拉伸应变的增加而增加, 当施加 6% 拉伸应变时, 能隙达到最大值 8.41 meV. 计算发现在 6% 拉伸应变下体系有非平庸的拓扑边界态, 这进一步验证了应变调控下体系的非平庸拓扑性质. 本研究拓展了过渡金属掺杂石墨烯体系的研究范畴, 为低功耗电子器件以及量子计算和通信等领域的进一步研究提供了良好的材料平台.

关键词: 石墨烯, 掺杂, 应变, 狄拉克半金属, 量子自旋霍尔绝缘体**DOI:** 10.7498/aps.75.20251487**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251487

1 引言

二维拓扑绝缘体 (two-dimensional topological insulator, 2D TI)^[1-3] 因具备受拓扑保护的边界态^[4,5], 能够产生诸如弱反局域化效应^[6]、普适电导涨落^[7] 和 Shubnikov-de Haas (SdH) 振荡^[8] 等新

颖的输运性质, 成为凝聚态物理领域的研究热点之一^[9,10]. 从拓扑物态研究的理论角度, 石墨烯可被视为拓扑绝缘体的原型体系^[11]. 具体而言, 其 π 电子态的贝利相位会诱导产生半整数量子霍尔效应^[12,13], 并且 Kane 和 Mele^[14,15] 还提出在自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 作用下, 石墨烯会产生量子自旋霍尔效应. 然而, 石墨烯在 SOC 作

* 国家自然科学基金 (批准号: 12374159, 11974076, 22473026)、福建省自然科学基金重点项目 (批准号: 2021J02012) 和福建师范大学碳中和研究院研究基金 (批准号: TZH2022-05) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: chenwei@fjnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: tanzhang2016@outlook.com

†† 通信作者. E-mail: zhangw721@163.com

用下打开的能隙较小: 在理论计算方面, Yao 等^[16]的研究结果表明其量级在 10^{-3} meV, Gmitra 等^[17]的研究结果显示其能隙大小约为 24 μ eV; 实验上精确测得的本征石墨烯的 SOC 能隙为 42.2 μ eV^[18]. 石墨烯近乎为零的能隙限制了其在量子计算和通信等方向上的应用, 亟需通过外部调控手段优化其电子结构与拓扑性质.

掺杂是调控石墨烯能隙的重要方法之一. 从掺杂机制上看, 石墨烯的掺杂一般可分为两种类型^[19]: 一种是吸附掺杂, 即通过吸附过程将掺杂物附着到石墨烯表面. 例如过渡金属原子可以通过吸附掺杂改变石墨烯的能带结构^[20], 并引入散射^[21]、磁性^[22]和超导^[23]等特性. 另一种是晶格掺杂^[24,25], 即用其他原子取代石墨烯网络中的碳原子. 和吸附掺杂相比, 晶格掺杂由于碳原子与其他原子之间形成了共价键而更稳定. 在理论研究方面, 已有大量关于石墨烯掺杂不同元素的研究成果^[26-28], 其中掺杂的元素通常为超轻元素, 如 B, N, O 和 F^[26,27]. 实验方面, 研究人员成功获取了多种掺杂了不同元素的石墨烯材料, 其中包括掺杂了 B^[29,30], N^[29,31], P^[32]和 Cl^[33]等元素的材料. 有些方法甚至可以在石墨烯中获取数百 meV 的大能隙^[34-36], 然而这些方法所打开的大能隙多数是由外界调控手段造成的平庸能隙, 并非由 SOC 作用诱导的拓扑非平庸能隙. 这类平庸能隙无法产生受拓扑保护的边界态, 因此在实现拓扑量子态方面存在根本性局限. 而目前在提高石墨烯能隙的同时还能保持体系非平庸拓扑性质的研究相对稀缺, 且各有不足之处. 例如有些方法会使得拓扑能隙远离费米能级 (约 1.00 eV)^[37], 而有些方法则会破坏石墨烯中完美的狄拉克锥结构^[38]. 相较之下, Zr 属于 IVB 族 4d 过渡金属元素, 其价电子数与 C 原子相同, 具有与石墨烯相对兼容的电子结构. 并且 Zr 的强 SOC 特性可有效地增强石墨烯的 SOC 相互作用, 进而改变石墨烯的电子结构. 近年来, 过渡金属掺杂石墨烯的实验研究取得了一些进展, 例如 Dyck 等^[39]成功地进行了 Ti, Cr 和 Fe 等多种过渡金属掺杂石墨烯的研究. 此外, 也有诸如 Mn^[40]和 Nb^[41]掺杂石墨烯的实验报道. 以上这些工作说明 Zr 与 C 在实验上有可能形成稳定的化合物, 这为探索 Zr 掺杂石墨烯提供了积极的实验背景. 此外, 应变调控方法也常被应用于进一步优化材料的电子结构, 如调节半导体的能隙、改变材料的电子

迁移率、引起拓扑相变等^[42-45]. 尽管同族元素 Hf 掺杂石墨烯的拓扑性质已被初步研究^[28], 但针对应变调控下 Zr 掺杂石墨烯的研究仍较为缺乏. 因此, 本文将 Zr 掺杂与应变调控相结合, 研究了处于不同应变调控下 Zr 掺杂石墨烯的电子结构和拓扑性质, 为挖掘石墨烯在量子计算及其他应用领域的潜力提供了新的研究视角.

本文采用第一性原理计算, 系统地研究了不同应变调控下 Zr 掺杂石墨烯的电子结构和拓扑性质. 计算结果表明, 处于自由状态的 Zr_2C_{12} 具有良好的热力学和动力学稳定性, 有可能在实验上合成. 在不考虑 SOC 时, 处于自由状态的 Zr_2C_{12} 为具有六个等价狄拉克点的狄拉克半金属 (Dirac semimetal, DSM), 这些狄拉克点的费米速度是 0.677×10^6 m/s, 略低于石墨烯的费米速度^[46]. 考虑 SOC 之后, 这些狄拉克点打开 4.09 meV 的能隙, 与我们采用相同参数计算所得的本征石墨烯能隙 (约 2×10^{-3} meV) 相比, 增大了三个数量级, 此时体系转变为 Z_2 拓扑指标为 1 的 2D TI. 当对体系施加 -5% 至 6% 的大范围应变且不考虑 SOC 时, 体系依旧展现出 DSM 相. 当考虑 SOC 后, 狄拉克点打开了能隙, 能隙值随着拉伸应变的增大而增大. 当施加 6% 拉伸应变时, 该能隙可达最大值 8.41 meV, 该能隙和本征石墨烯微小的能隙相比, 其提升幅度已超过 4000 倍. 与此同时, Zr_2C_{12} 在 -5% 至 6% 的大范围应变内依旧保持 Z_2 拓扑指标为 1 的 2D TI 相, 展现出了鲁棒的拓扑性质. 本研究为调控石墨烯的能隙及其拓扑性质提供了新的思路和方向.

2 计算方法

本文利用 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包^[47,48]进行了基于密度泛函理论的第一性原理计算. 在计算中采用了投影缀加平面波 (projector-augmented wave, PAW)^[49,50]方法来描述原子实和价电子之间的相互作用, 并选择 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 来处理交换关联泛函^[51]. 晶体结构被充分弛豫直至每个原子上的总能量和所受最大残余力分别小于 10^{-5} eV 和 0.01 eV/Å. 真空区域被设置为 24 Å. 晶格应变定义为 $\varepsilon = (a' - a_0)/a_0 \times 100\%$, 正号表示拉伸应变, 负号表示压缩应变; 其中 a' 和 a_0 分别表

示施加和未施加应变时体系的晶格常数. 在经过仔细的收敛性测试后, 我们在自洽电子结构计算中采用 800 eV 的平面波截断能, 并使用 $44 \times 44 \times 1$ 的 k 点网格对布里渊区进行采样. 基于密度泛函微扰理论, 使用 VASP 和 Phonopy^[52] 软件计算声子谱. 以 Zr 原子的 s 轨道和 d 轨道, 以及 C 原子的 p 轨道为基矢构建了最局域的 Wannier 函数 (maximally localized Wannier functions, MLWF)^[53,54], 并将其引入 WannierTools^[55] 构建了紧束缚模型以研究体系的拓扑性质.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

Zr_2C_{12} 的原胞如图 1(a) 中黑线所示, 整个原胞中包含 14 个 C 原子, Zr 原子取代了其中两个 C 原子, 因此 Zr 原子的掺杂量为 14.3%. 为确定最稳定的掺杂构型, 研究了两个 Zr 原子在掺杂石墨烯时的相对位置关系, 并尝试了所有可能构型, 共总结出四种不等价的构型, 如附录图 A1 所示, 其中图 A1(a) 13-14 构型为本文选用的构型. 各种构型形成能的计算结果如附录图 A2(a) 所示. 从图 A2(a)

可以看出 13-14 构型的形成能为 -0.55 eV/atom, 低于 1-2 和 1-10 构型, 有可能稳定存在, 而 1-4 构型虽然形成能最低, 但其能带 (图 A2(b)) 破坏了原始石墨烯的狄拉克锥结构, 因此 13-14 构型为后续研究的理想构型. 由于 Zr 的原子半径与 C 的原子半径存在显著的差异^[56], 经过完全弛豫后, Zr 原子在垂直方向上产生约 1.2 Å 的位移且 C 六元环发生了轻微的变形, 但是 Zr_2C_{12} 整体上保持了石墨烯的网格结构, 形成了起伏的蜂窝状结构, 如图 1(a) 中的侧视图所示. 处于自由状态的 Zr_2C_{12} 的晶格常数为 $a_0 = b_0 = 6.91$ Å, 空间群为 $P\bar{3}$ (No. 147), 具有 C_{3z} 旋转对称性和空间反演对称性, 其对应的第一布里渊区如图 1(b) 所示. 当对体系施加 -5% 到 6% 的大范围应变时, 如图 1(c) 所示, Zr 原子与 C 平面的距离随应变的增加而逐渐减小, C—C 键长则反之. 与此同时, 体系在施加应变的过程中依旧保持了石墨烯的网格结构, 且其空间群和对称性均未发生变化.

为了进一步探索 Zr_2C_{12} 的结构稳定性, 还研究了处于自由状态的 Zr_2C_{12} 的声子谱. 如图 1(d) 所示, 在整个布里渊区内, 声子谱均没有出现虚频, 这表明处于自由状态的 Zr_2C_{12} 是动力学稳定的.

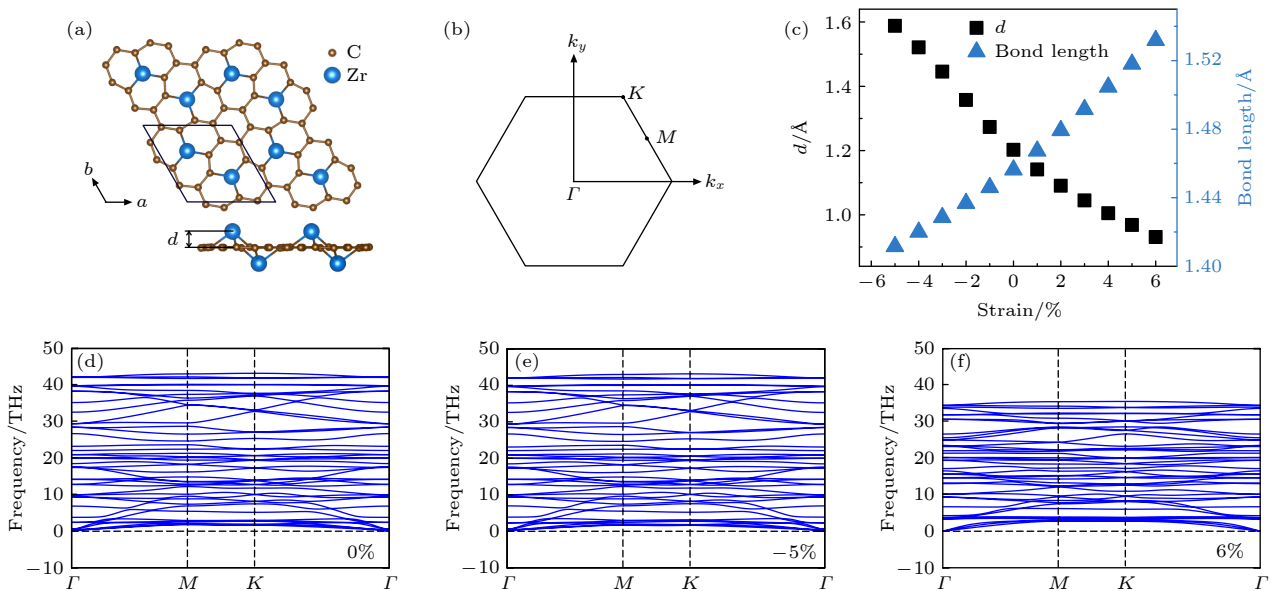


图 1 (a) Zr_2C_{12} 的晶体结构的俯视图 (上) 和侧视图 (下), 图中黑色实线区域表示原胞, d 表示掺杂原子 Zr 到 C 平面的距离; (b) Zr_2C_{12} 的第一布里渊区; (c) 掺杂原子 Zr 到 C 平面的距离 d 和 C—C 键长随应变的变化图; (d) 处于自由状态以及 (e) -5% (平面内压缩) 应变下和 (f) 6% (平面内拉伸) 应变下的 Zr_2C_{12} 的声子谱

Fig. 1. (a) Top (up) and side (down) views of the crystal structure of Zr_2C_{12} , where the black solid region indicates the primitive unit cell, and d denotes the distance from the dopant atom Zr to the C-plane; (b) the first Brillouin zone of Zr_2C_{12} ; (c) the variations of the distance d from the dopant atom Zr to the C-plane and the C—C bond length vs. strain; The phonon dispersion spectrum of Zr_2C_{12} (d) without strain, (e) under the strain of -5% (in-plane compression) and (f) 6% (in-plane expansion).

图 1(e) 和图 1(f) 展示的不同应变下 Zr_2C_{12} 的声子谱计算结果也表明, 体系在-5% 到 6% 的大范围应变内依旧是动力学稳定的. 这一特征为材料在应变下展现出鲁棒的拓扑性质提供了关键结构基础.

3.2 能带结构

首先计算了处于自由状态时 Zr_2C_{12} 的能带结构. 在不考虑 SOC 的情况下, 其能带结构如图 2(a) 的黑色实线所示. 从图 2(a) 可以看出, Zr_2C_{12} 的导带底 (conduction band minimum, CBM) 与价带顶 (valence band maximum, VBM) 在 K 点线性相交, 交点位于费米能级附近. 波函数分析表明形成该交点的两条能带的不可约表示分别为 K_2 和 K_3 且该交点受 C_3 点群保护, 这说明此时体系处于 DSM 相. 从图 2(a) 可以看出, 该狄拉克点拥有约为 1.00 eV 的较大线性色散能量范围. 此外, 由于体系具有空间反演对称性和 C_{3z} 旋转对称性, 所以体系中共存在六个等价的狄拉克点, 这些狄拉克点具有各向同性的费米速度 0.677×10^6 m/s, 这大概是石墨烯的费米速度约 1.00×10^6 m/s^[46] 的 2/3. 考虑 SOC 后, 体系的能带结构如图 2(a) 中蓝色实线所示. 从图 2(a) 可以看出, 在考虑 SOC 之后, 这些狄拉克点打开了 4.09 meV 的能隙, 这与采用完全相同的计算参数得到的本征石墨烯的能隙相比, 大了三个数量级. 与此同时, 考虑 SOC 后体系转变为 2D TI.

当对体系施加-5% 至 6% 的大范围应变且不

考虑 SOC 时, 从图 2(b)–(d) 可以看出, Γ 点处导带能量随着应变的增加而逐渐上升, 但导带和价带在 K 点处依旧相交, 且形成该交点能带的不可约表示与自由状态时相同, 此时体系依旧呈现出 DSM 相. 当考虑 SOC 后, 这些狄拉克点打开了能隙, 且能隙大小随应变的增加而先减小后增大. 从图 2(c) 可以看出, 当对体系施加-1.6% 压缩应变时, 该能隙达到最小值 0.059 meV. 当施加 6% 拉伸应变时, 如图 2(d) 中蓝色实线所示, K 点处狄拉克锥的能隙增加至 8.41 meV. 与此同时, 体系在-5% 至 6% 的大范围应变内依旧保持 2D TI 相, 展示出了鲁棒的拓扑性质.

3.3 拓扑性质

为了更好地展示考虑 SOC 时 K 点处狄拉克锥的能隙随应变的变化情况, 绘制了如图 3(a) 所示的应变-能隙图. 从图 3(a) 可以看出, 狄拉克锥处的能隙随应变的增大而先减小后增大. 当施加-5% 压缩应变时, 体系的能隙为 3.45 meV; 当应变增大至-1.6% 时, 该能隙减小至最小值 0.059 meV. 而当应变进一步增大至 6% 时, 该能隙增大至最大值 8.41 meV. 由于体系具有空间反演对称性, 所以首先计算了考虑 SOC 后处于不同应变下的 Zr_2C_{12} 的宇称来确认其拓扑性质, 结果如图 3(b) 所示. 从图 3(b) 可以看出处于不同应变下的 Zr_2C_{12} 的 Z_2 拓扑指标均为 1, 这表明在-5% 到 6% 的大范围应

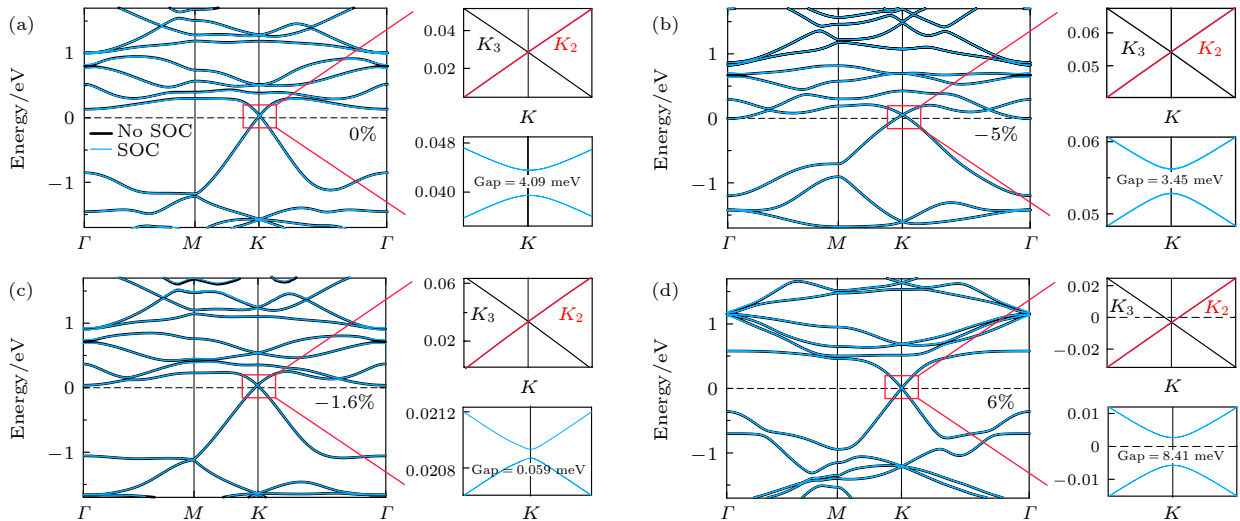


图 2 处于不同应变下的 Zr_2C_{12} 在不考虑 SOC (黑色实线) 和考虑 SOC (蓝色实线) 时的能带结构及其在 K 点费米能级附近的放大图 (a) 未施加应变; (b) 应变为-5% (平面内压缩); (c) 应变为-1.6% (平面内压缩); (d) 应变为 6% (平面内拉伸)

Fig. 2. Non-SOC (black solid lines) and SOC (blue solid lines) band structures and the enlarged band structures around K point near the Fermi level of Zr_2C_{12} under different strains: (a) Without strain; (b) with -5% strain (in-plane compression); (c) with -1.6% strain (in-plane compression); (d) with 6% strain (in-plane expansion).

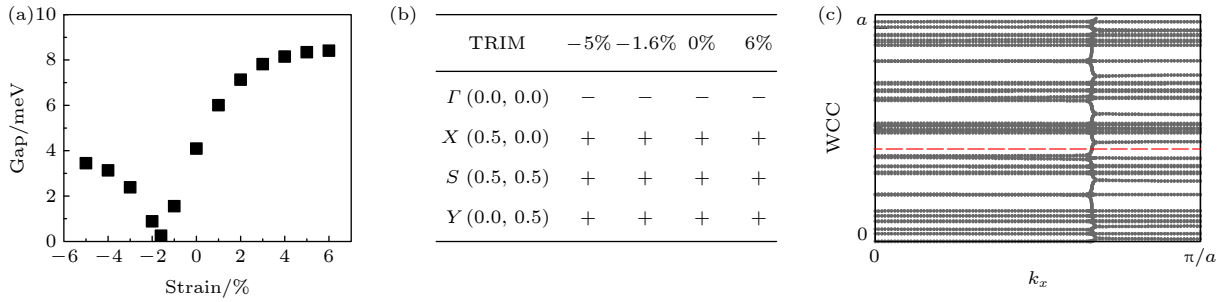


图 3 (a) 考虑 SOC 之后, 狄拉克锥处的能隙随应变的变化图; (b) 分别处于 -5% (平面内压缩), -1.6% (平面内压缩), 0% (未施加应变) 和 6% (平面内拉伸) 应变下的 Zr_2C_{12} 的宇称; (c) 处于 6% (平面内拉伸) 应变下的 Zr_2C_{12} 中 Wannier 电荷中心 (WCC) 的演化

Fig. 3. (a) Band gap at the Dirac cone as a function of the strain in the presence of SOC; (b) parities of Zr_2C_{12} under strains of -5% (in-plane compression), -1.6% (in-plane compression), 0% (without strain), and 6% (in-plane expansion), respectively; (c) evolution of the Wannier charge centers (WCC) for Zr_2C_{12} under 6% (in-plane expansion) strain.

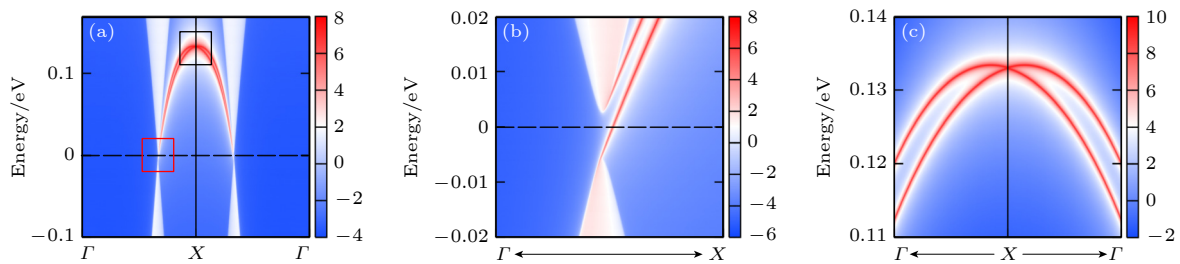


图 4 (a) 处于 6% (平面内拉伸) 应变下的 Zr_2C_{12} 的 (010) 拓扑边界态; (b), (c) 分别为图 (a) 中的红色和黑色实线区域内拓扑边界态的放大图

Fig. 4. (a) The (010) topological edge states of Zr_2C_{12} under the strain of 6% (in-plane expansion); (b), (c) the enlarged topological edge states of the red and black solid regions in panel (a), respectively.

变内 Zr_2C_{12} 均为 2D TI, 展现出了鲁棒的拓扑性质. 为了进一步验证施加应变时 Zr_2C_{12} 的拓扑性质, 使用 Wilson loop^[57,58] 方法计算了施加 6% 拉伸应变时体系的 Z_2 拓扑指标, 结果如图 3(c) 所示. 从图 3(c) 可以看出, Wannier 中心 (黑线) 与参考线 (红线) 存在一个交点, 这表明当施加 6% 拉伸应变时, 体系的 Z_2 拓扑指标为 1, 这与之前的宇称结果一致, 证实了此时体系的确是 2D TI.

接着, 利用格林函数方法, 使用 Wannier 函数构造紧束缚哈密顿量, 计算了在 6% 拉伸应变下 Zr_2C_{12} 的边界态, 结果如图 4 所示. 图 4(a) 展示了沿 $\Gamma \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ 方向的拓扑边界态. 从放大图 4(b) 和图 4(c) 可以看出, 两支边界态分别连接了导带和价带并在 X 点相交, 形成了无能隙的边界态, 这再次证实了此时体系的非平庸拓扑性质.

4 结 论

本文通过第一性原理计算, 研究了应变调控下的 IVB 族 4d 过渡金属元素 Zr 掺杂石墨烯的电子

结构和拓扑性质. Zr_2C_{12} 声子谱无虚频的计算结果表明体系具有良好的动力学稳定性. 当不考虑 SOC 时, 处于自由状态的 Zr_2C_{12} 为具有六个等价的狄拉克点的 DSM. 考虑 SOC 后, 狄拉克点处打开了 4.09 meV 的能隙, 这比未掺杂的石墨烯大了三个数量级. 宇称计算结果显示, 此时体系的 Z_2 拓扑指标为 1, 是 2D TI. 当对体系施加 -5% 到 6% 的大范围应变时, Zr_2C_{12} 的声子谱始终无虚频, 这表明其在压力作用下依旧具有动力学稳定性. 当不考虑 SOC 时, 应变调控下的 Zr_2C_{12} 依旧保持 DSM 相. 考虑 SOC 后, 狄拉克点打开了能隙, 该能隙的值随着拉伸应变的增大而增大. 当施加 6% 的拉伸应变时, 该能隙达到最大值 8.41 meV. 宇称计算结果表明, 处于 -5% 到 6% 大范围应变下的 Zr_2C_{12} 依旧保持 2D TI 相, 具有鲁棒的非平庸拓扑性质. 体系在 6% 的拉伸应变下的边界态计算结果表明, 无能隙的边界态连接了导带和价带, 这再次证实了体系的非平庸拓扑性质. 本研究为过渡金属掺杂石墨烯拓扑性质的研究提供了新的视角, 也为低功耗电子器件的设计提供了潜在的候选材料.

附录 A

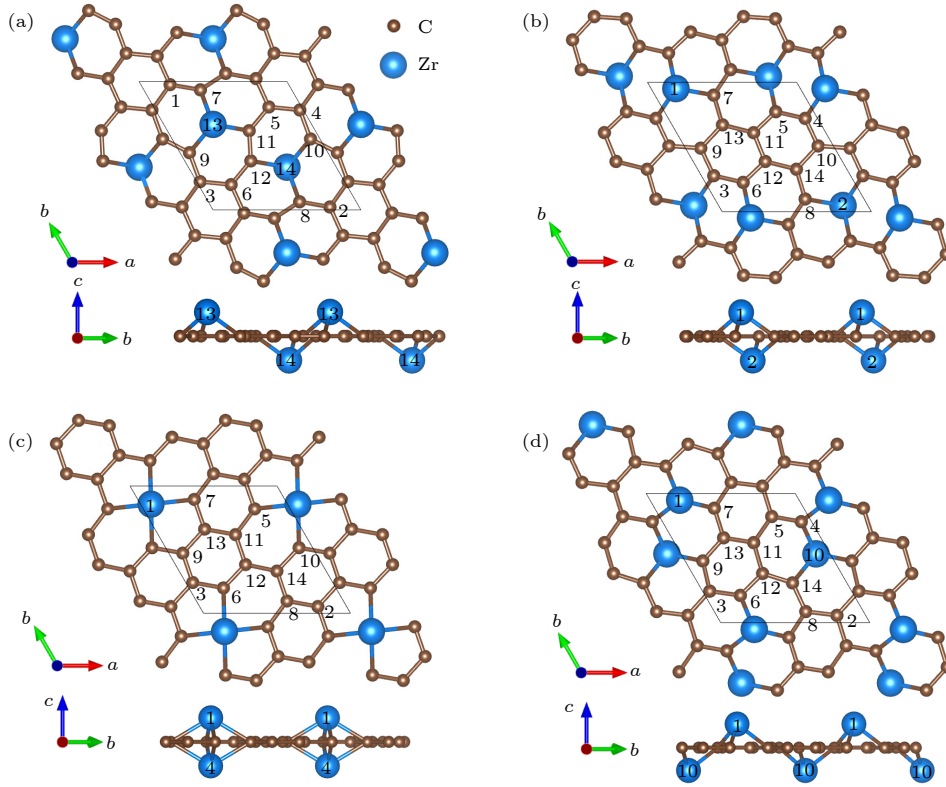


图 A1 不同构型下 Zr_2C_{12} 的晶体结构的俯视图(上)和侧视图(下) (a) 13-14 构型; (b) 1-2 构型; (c) 1-4 构型; (d) 1-10 构型. 图中的数字代表原胞内的掺杂位点.

Fig. A1. Top (up) and side (down) views of the crystal structure of Zr_2C_{12} in different configurations: (a) 13-14 configuration; (b) 1-2 configuration; (c) 1-4 configuration; (d) 1-10 configuration. The numbers in the unit cell indicate the doping sites.

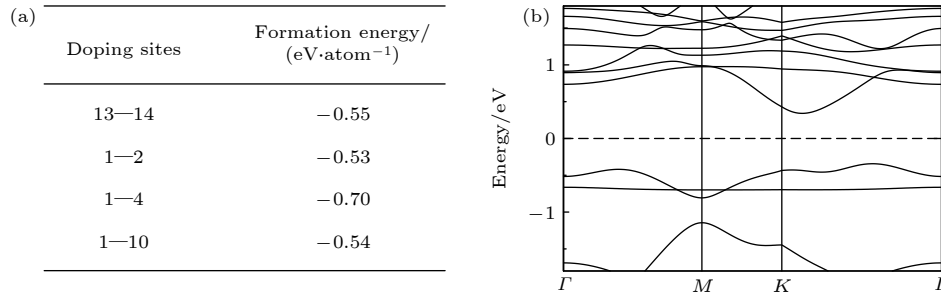


图 A2 (a) 不同构型的 Zr_2C_{12} 的形成能; (b) 不考虑 SOC 时, 1-4 构型 Zr_2C_{12} 的能带结构

Fig. A2. (a) Formation energies of Zr_2C_{12} in different doping sites; (b) band structure of the Zr_2C_{12} in 1-4 configuration without SOC.

参考文献

[1] Liu C C, Feng W X, Yao Y G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802
 [2] Yuan D W, Hu Y F, Yang Y M, Zhang W 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 117301
 [3] Weng H M, Ranjbar A, Liang Y Y, et al. 2015 *Phys. Rev. B* **92** 075436
 [4] Zhang W, Wu Q S, Yazyev O V, Weng H M, Guo Z X, Cheng W D, Chai G L 2018 *Phys. Rev. B* **98** 115411
 [5] Yuan D W, Yue C M, Hu Y F, Zhang W 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 037304
 [6] Chen J, Qin H J, Yang F, et al. 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 176602
 [7] Li Z G, Zhang S, Song F L 2015 *Acta. Phys. Sin.* **64** 097202 (in Chinese) [李兆国, 张帅, 宋凤麒 2015 物理学报 **64** 097202]
 [8] Qu D X, Hor Y S, Xiong J, Cava R J, Ong N P 2010 *Science* **329** 821
 [9] Yuan D W, Pi H Q, Jiang Y, et al. 2023 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **66** 247211
 [10] Zhang H J, Liu C X, Qi X L, et al. 2009 *Nat. Phys.* **5** 438
 [11] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
 [12] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. 2005 *Nature* **438** 197

- [13] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [14] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 226801
- [15] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146802
- [16] Yao Y G, Ye F, Qi X L, Zhang S C, Fang Z 2007 *Phys. Rev. B* **75** 041401(R)
- [17] Gmitra M, Konschuh S, Ertler C, Ambrosch-Draxl C, Fabian J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 235431
- [18] Sichau J, Prada M, Anlauf T, et al. 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 046403
- [19] Zhang Y Q, Liang Y M, Zhou J X 2014 *Acta Chim. Sin.* **72** 367 (in Chinese) [张芸秋, 梁勇明, 周建新 2014 *化学学报* **72** 367]
- [20] Chan K T, Neaton J B, Cohen M L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235430
- [21] Katsnelson M I, Guinea F, Geim A K 2009 *Phys. Rev. B* **79** 195426
- [22] Uchoa B, Kotov V N, Peres N M R, Castro Neto A H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 026805
- [23] Uchoa B, Castro Neto A H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 146801
- [24] Hu Y F, Yue C M, Yuan D W, et al. 2022 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **65** 297211
- [25] Yuan D W, Zhang S, Chen J, Weng H M, Zhang W 2025 *Phys. Rev. B* **112** 085122
- [26] Martins T B, Miwa R H, da Silva A J R, Fazzio A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 196803
- [27] Wu M, Cao C, Jiang J Z 2010 *Nanotechnology* **21** 505202
- [28] Hu Y F, Shao D X, Yuan D W, Zhang W 2025 *Phys. Scr.* **100** 035913
- [29] Panchakarla L S, Subrahmanyam K S, Saha S K, et al. 2009 *Adv. Mater.* **21** 4726
- [30] Wang H, Zhou Y, Wu D, Liao L, Zhao S L, Peng H L, Liu Z F 2013 *Small* **9** 1316
- [31] Jin Z, Yao J, Kittrell C, Tour J M 2011 *ACS Nano* **5** 4112
- [32] Some S, Kim J, Lee K, Kulkarni A, Yoon Y, Lee S M, Kim T, Lee H 2012 *Adv. Mater.* **24** 5481
- [33] Zhou L, Zhou L S, Yang M M, et al. 2013 *Small* **9** 1388
- [34] Duplock E J, Scheffler M, Lindan P J D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 225502
- [35] Balog R, Jørgensen B, Nilsson L, et al. 2010 *Nat. Mater.* **9** 315
- [36] Son J, Lee S, Kim S J, et al. 2016 *Nat. Commun.* **7** 13261
- [37] Weeks C, Hu J, Alicea J, Franz M, Wu R 2011 *Phys. Rev. X* **1** 021001
- [38] Calleja F, Ochoa H, Garnic M, et al. 2015 *Nat. Phys.* **11** 43
- [39] Dyck O, Zhang L Z, Yoon M, et al. 2021 *Carbon* **173** 205
- [40] Villarreal R, Zarkua Z, Kretschmer S, et al. 2024 *ACS Nano* **18** 17815
- [41] Li W Q, Amimu I S, Zhang B W, et al. 2018 *Carbon* **139** 1144
- [42] Chen Z D, Hu Y F, Zhu Z M, Zhang W 2020 *New J. Phys.* **22** 093055
- [43] Zhang W, Luo K F, Chen Z D, Zhu Z M, Yu R, Fang C, Weng H M 2019 *npj Comput. Mater.* **5** 105
- [44] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 227102 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2012 *物理学报* **61** 227102]
- [45] Xu S L, Hu Y F, Yuan D W, Chen W, Zhang W 2023 *Acta. Phys. Sin.* **72** 127102 (in Chinese) [徐诗琳, 胡岳芳, 袁丹文, 陈巍, 张薇 2023 *物理学报* **72** 127102]
- [46] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari A C 2010 *Nat. Photonics* **4** 611
- [47] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [48] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [49] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [50] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [51] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [52] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [53] Marzari N, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12847
- [54] Souza I, Marzari N, Vanderbilt D 2001 *Phys. Rev. B* **65** 035109
- [55] Wu Q S, Zhang S N, Song H F, Troyer M, Soluyano A A 2018 *Comput. Phys. Commun.* **224** 405
- [56] Pauling L 1947 *J. Am. Chem. Soc.* **69** 542
- [57] Yu R, Qi X L, Bernevig A, Fang Z, Dai X 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075119
- [58] Grusdt F, Abanin D, Demler E 2014 *Phys. Rev. A* **89** 043621

Robust topological properties in Zr-doped graphene under strain regulation*

WANG Yatong^{1)2) #} HU Yuefang^{1)2) #} YUAN Danwen¹⁾²⁾ CHEN Wei^{3)4) †}
 ZHANG Tan^{5) ‡} ZHANG Wei^{1)2)3) ††}

1) (College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, Fuzhou 350117, China)

2) (Fujian Provincial Engineering Technology Research Center of Solar Energy Conversion and Energy Storage, Fuzhou 350117, China)

3) (Academy of Carbon Neutrality of Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

4) (College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

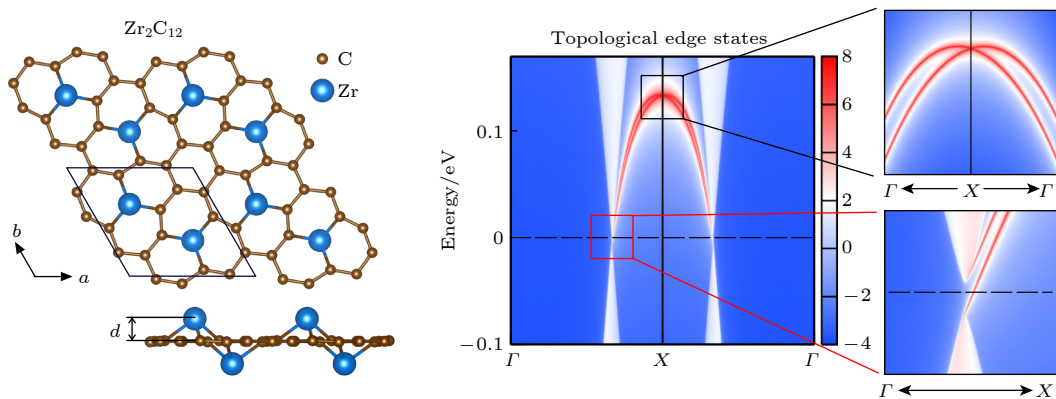
5) (Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

(Received 1 November 2025; revised manuscript received 17 December 2025)

Abstract

Two-dimensional topological materials are ideal candidates for low-dissipation electronic devices due to their non-dissipative edge states. Graphene, as a typical two-dimensional system, can theoretically exhibit the

quantum spin Hall effect under the spin-orbit coupling interaction. However, the band gap in graphene is only on the order of micro-electron volts, which seriously restricts its practical applications. In this work, using the first-principles calculations, we investigate the electronic structures and topological properties of strained Zr_2C_{12} , which is formed by substituting doping graphene with the group IVB 4d transition metal Zr. The phonon spectrum calculation confirms that the freestanding Zr_2C_{12} exhibits excellent dynamic stability. When the spin-orbit coupling is excluded, the bands cross linearly at the K point near the Fermi level, indicating the Dirac semimetal phase of freestanding Zr_2C_{12} . The Fermi velocity of the Dirac point is 0.677×10^6 m/s, which is approximately two-thirds of that in graphene ($\sim 1.00 \times 10^6$ m/s). When the spin-orbit coupling is considered, the Dirac point opens a gap of 4.09 meV, which is three orders of magnitude higher than that in undoped graphene. The parity analysis reveals that the Z_2 topological invariant of the freestanding Zr_2C_{12} is 1, indicating that the system transitions into a two-dimensional topological insulator. We also study the properties of Zr_2C_{12} under strain regulation. The calculation results show that the system remains dynamically stable over a wide strain range from -5% to 6% . When the spin-orbit coupling does not exist, the conduction band energy at the Γ point continuously rises with the increase of strain, and the system maintains the Dirac semimetal phase. After considering the spin-orbit coupling, the system remains in the nontrivial topological insulator phase over a wide strain range from -5% to 6% , demonstrating robust topological properties. The band gap at the Dirac point first decreases and then increases as strain increases. When applying -1.6% compression strain, this band gap decreases to a minimum value of 0.059 meV. When the strain further increases to 6% , this gap increases to a maximum value of 8.41 meV. The calculations of edge states of Zr_2C_{12} under a 6% expansion strain show that the gapless edge states connect the conduction bands and the valence bands, which further verifies the nontrivial topological properties of this system under strain regulation. This study expands the research on transition-metal-doped graphene systems, providing a good material platform for further studying low-dissipation electronic devices and quantum computing and communication.



Keywords: graphene, doping, strain, Dirac semimetal, quantum spin Hall insulator

DOI: [10.7498/aps.75.20251487](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251487)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251487](https://cstr.org/urn:cnki:aps.75.20251487)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12374159, 11974076, 22473026), the Key Project of Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2021J02012), and the Research Foundation of the Academy of Carbon Neutrality of Fujian Normal University, China (Grant No. TZH2022-05).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: chenwei@fjnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: tanzhang2016@outlook.com

†† Corresponding author. E-mail: zhangw721@163.com



应变调控下Zr掺杂石墨烯中鲁棒的拓扑性质

王娅童 胡岳芳 袁丹文 陈巍 张坦 张薇

Robust topological properties in Zr-doped graphene under strain regulation

WANG Yatong HU Yuefang YUAN Danwen CHEN Wei ZHANG Tan ZHANG Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 060714 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251487

CSTR: 32037.14.aps.75.20251487

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251487>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氮氧锚定的单原子铜掺杂石墨烯作为碱离子电池负极的理论预测研究

Theoretical prediction of nitrogen-oxygen-anchored monatomic copper-doped graphene as an anode for alkaline ion batteries

物理学报. 2025, 74(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241461>

应变调控下 $Tl_2Ta_2O_7$ 中的拓扑相变

Topological phase transitions in $Tl_2Ta_2O_7$ under strain regulation

物理学报. 2023, 72(12): 127102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230043>

石墨烯狄拉克等离激元调控的第一性原理研究

First-principles study of modulation of graphene Dirac plasmons

物理学报. 2025, 74(21): 217101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250913>

双层石墨烯中的偶数分母分数量子霍尔态

Even-denominator fractional quantum Hall state in bilayer graphene

物理学报. 2022, 71(18): 187202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220905>

图案化石墨烯/氮化镓复合超表面对太赫兹波在狄拉克点的动态多维调制

Terahertz dynamic multidimensional modulation at Dirac point based on patterned graphene/gallium nitride hybridized with metasurfaces

物理学报. 2022, 71(6): 068101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211845>

Ag, Cu掺杂氧化石墨烯吸附 NH_3 的第一性原理研究

First-principles study of NH_3 adsorption on Ag- and Cu doped graphene oxide

物理学报. 2025, 74(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241737>