

## СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ НАНОТРУБОК SiC

© 2024 г. П. Н. Дьячков<sup>a,\*</sup>, П. А. Кулямин<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: p\_dyachkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.04.2024 г.

После доработки 10.05.2024 г.

Принята к публикации 17.05.2024 г.

В рамках релятивистского метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн рассчитаны зависимости зонной структуры одностенных SiC-нанотрубок  $(n_1, n_2)$ , где  $n_1 = 7$ ,  $0 \leq n_2 \leq 7$ , от спина и хиральности. Установлено, что нанотрубки являются широкозонными полупроводниками с  $E_g$  от 2.26 до 3.15 эВ, а спин-орбитальное расщепление краев валентной зоны и зоны проводимости лежит в диапазоне 0.05–3.5 мэВ. Значения энергии спин-орбитальных щелей в правовинтовых и левовинтовых энантиомерах совпадают, но спины у них имеют противоположное направление. Отмечены хиральные нанотрубки, наиболее пригодные для селективного спинового транспорта с потенциально высокими потоками  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов в противоположных направлениях.

**Ключевые слова:** одностенные нанотрубки SiC, свойства, зависящие от спина и хиральности, цилиндрические волны, селективный спиновый транспорт

DOI: 10.31857/S0044457X24090125, EDN: JSOTRX

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллический карбид кремния (SiC) – широкозонный полупроводник с гексагональной или кубической структурой, высокой твердостью, химической стойкостью, хорошей теплопроводностью и высоким напряжением пробоя, что определяет возможности его использования в электрических и оптических устройствах, полевых транзисторах, излучателях и химических сенсорах, способных работать в агрессивных средах, при механических нагрузках и высоких температурах [1–3]. К настоящему времени SiC-наноматериалы синтезированы в виде нанолент [4, 5] и слоев [6, 7], квантовых точек и кластеров молекулярных размеров [8–11], одномерных наностержней [12] и нанопроводов [13, 14]. Со времени публикации в 2002 г. первой работы [15] по получению карбида кремния в форме нанотрубок были разработаны различные методики, основанные на реакциях кремния с углеродными нанотрубками [15–21]. Нанотрубки SiC имеют вид цилиндрических поверхностей, покрытых шестиугольниками  $\text{Si}_3\text{C}_3$  с длиной связи  $d_{\text{Si-C}} = 1.81 \text{ \AA}$  (рис. 1). Как и в более знакомых кремниевых и углеродных нанотрубках, они могут различаться радиусом и ориентацией шестиугольников относительно

оси нанотрубок, обычно описываемой двумя целыми числами  $(n_1, n_2)$ , где  $n_1 > 0$ ,  $0 \leq n_2 \leq n_1$  [22]. Такие нанотрубки могут обладать вращательной симметрией  $C_n$ , где  $n$  – наибольший общий делитель индексов  $n_1$  и  $n_2$ , и, что еще более важно, винтовой симметрией  $S(h_z, \omega)$  в виде сдвигов на

$$h_z = \frac{3nd_{\text{Si-C}}}{2(n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2)^{1/2}} \quad (1)$$

вдоль оси цилиндра с одновременным поворотом вокруг оси на угол

$$\omega = \pm 2\pi \frac{p_1n_1 + p_2n_2 + (p_2n_1 + p_1n_2) / 2}{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2}. \quad (2)$$

Большой интерес к кремний-углеродным нанотрубкам как к потенциальным материалам для нанoeлектроники привел к появлению многочисленных расчетов их электронной структуры и свойств. Уже в 2004 г. для кластерных моделей SiC-нанотрубок (6, 6) и (12, 0) методами сильной связи и молекулярной динамики была рассчитана равновесная геометрия, энергия образования и плотность электронных состояний [23]. Расчеты показали, что нанотрубка (6, 6) типа “кресло” на 0.05 эВ в расчете на формульную единицу стабильнее нанотрубки (12, 0) типа “зигзаг”. Обе нанотрубки имеют слабофри-

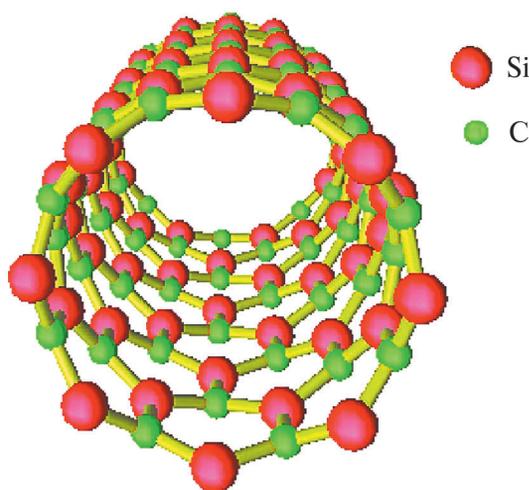


Рис. 1. Структура типичной нанотрубки SiC

рованную структуру, в результате чего атомы C слегка смещены наружу, а атомы Si – внутрь цилиндрического слоя. Трубки имеют ширину запрещенной зоны  $E_g = 3.2–3.5$  эВ, близкую к  $E_g = 3–3.3$  эВ для кристаллического SiC. Позднее эти результаты были дополнены расчетами зонной структуры и диэлектрических функций для более широкого круга соединений. С помощью базиса из плоских волн были определены зонные структуры трубок  $(n, n)$  с  $n$  от 9 до 12 [24], методом псевдопотенциала рассчитаны нанотрубки  $(n, 0)$  с  $n = 8–14$  и  $(n, n)$  с  $n = 3–10$  [25]. С использованием атомного базиса рассчитаны электронные уровни кластеров конечной длины  $(n, n)$  с  $n$  от 20 до 100 [26]. В одной из последних работ с помощью неэмпирического метода сильной связи были рассчитаны гексагональный слой SiC и 30 нехиральных нанотрубок диаметром 5–34 Å и обнаружено, что ширина запрещенной зоны (2.2 эВ) в слое и в нанотрубках больших диаметров совпадает, а уменьшение диаметра сопровождается постепенным сужением оптической щели до 1.84 эВ в трубках  $(n, n)$  и до 0.5 эВ в трубках  $(n, 0)$  [27]. На примере нанотрубок (5, 5) и (9, 0) исследованы электронные свойства нанотрубок с примесями замещения атомов Si и C на B и N [28]. Сообщалось также о теоретических исследованиях гидрирования SiC-нанотрубок [29] и декорирования трубок группами  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{NH}$  и  $\text{NH}_2$  [30, 31]. Рассчитаны эффекты межслоевого взаимодействия в некоторых многостенных нанотрубках [22, 32]. С использованием кластеров SiC длиной до 15 Å и диаметром 2–9 Å с помощью программы GAUSSIAN 03 рассчитаны электронные уровни

14 моделей хиральных нанотрубок SiC с оборванными связями, насыщенными атомами водорода; по мере уменьшения радиусов кластеров наблюдалось уменьшение энергетической щели между высшими занятыми и низшими незанятыми молекулярными орбиталями от 2.9 до 0.2 эВ [33]. Для нехиральных SiC-нанотрубок (8, 0), (8, 8), (16, 0) и (16, 16) с помощью *ab initio* расчетов и теоретико-группового анализа было определено влияние поперечного электрического поля на оптические щели [34] и обнаружено, что поле 20 В/Å уменьшает запрещенную зону трубки (8, 8) на 1%, а трубки (8, 0) – на 25%. Эти результаты были дополнены расчетами воздействия поперечных и продольных электрических полей на нанотрубку (8, 4) с дефектами Стоуна–Уэйлса [35]. Аналогичным методом были рассчитаны спектры проводимости модели химического сенсора в виде трубки (8, 0), находящейся в контакте с двумя золотыми электродами и с молекулой диоксида азота, адсорбированной на трубке [36]. Кроме того, было изучено влияние адсорбции молекулярного кислорода на электронные характеристики нанотрубок (6, 0) и (6, 6), находящихся в контакте с полупроводниковыми и металлическими электродами [37]. Механические свойства SiC-нанотрубок изучали методами молекулярной динамики с *ab initio* расчетами силовых констант [38, 39]. В работах [40–42] проведено молекулярно-динамическое моделирование структуры воды в SiC-нанотрубках, определены скорости переноса в них воды и ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  под действием приложенного напряжения и давления, а также дана оценка возможности использования трубок в устройствах для опреснения воды.

Как видим, важная информация о геометрии, стабильности, зонной структуре и некоторых свойствах SiC-нанотрубок известна из предыдущих моделей и расчетов *ab initio*. Однако эти расчеты ограничивались нехиральными нанотрубками и проводились с помощью нерелятивистских подходов в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием и с учетом только трансляционной симметрии трубок, пренебрегая винтовой и вращательной симметрией соединений.

Цель настоящей работы – теоретическое исследование спиновых состояний в хиральных SiC-нанотрубках. Отметим, что в настоящее время хиральная спинтроника является быстро развивающейся областью, это делает изучение

свойств хиральных нанотрубок чрезвычайно актуальной задачей неорганического материаловедения [43–49]. В хиральных системах могут создаваться хиральные спиновые токи, причем перемещающиеся спины также становятся хиральными за счет взаимодействия с винтовой атомной структурой материала. Транспорт электронов зависит от взаимной ориентации векторов винтовой оси хирального материала и спина. Совпадение этих векторов благоприятствует переносу электронов, а если они ориентированы в противоположных направлениях, то электронный транспорт затрудняется. Этот эффект называется индуцированной хиральностью спиновой селективностью. Он используется в спинтронике для фильтрации спинов, спин-зависимой передачи и туннелирования электронов между электродами с возможным применением в аппаратном обеспечении квантовых вычислений.

Для выявления эффектов хиральности и спина будем применять релятивистский симметризованный линейаризованный метод присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) [50–52], который является расширением на соединения с трубчатой геометрией стандартной теории линейаризованных присоединенных плоских волн, очень популярной в исследованиях кристаллов. Мы учитываем свойства винтовой и вращательной симметрии SiC-нанотрубок, и возможны расчеты любой хиральной трубки независимо от числа атомов в трансляционной ячейке. Ранее с помощью метода ЛПЦВ мы исследовали электронные и спиновые свойства хиральных кремниевых, углеродных, золотых, платиновых и кремний-германиевых нанотрубок [52–56].

## МЕТОД РАСЧЕТА

Мы применяли двухкомпонентный гамильтониан, записанный с использованием единиц Ридберга в виде:

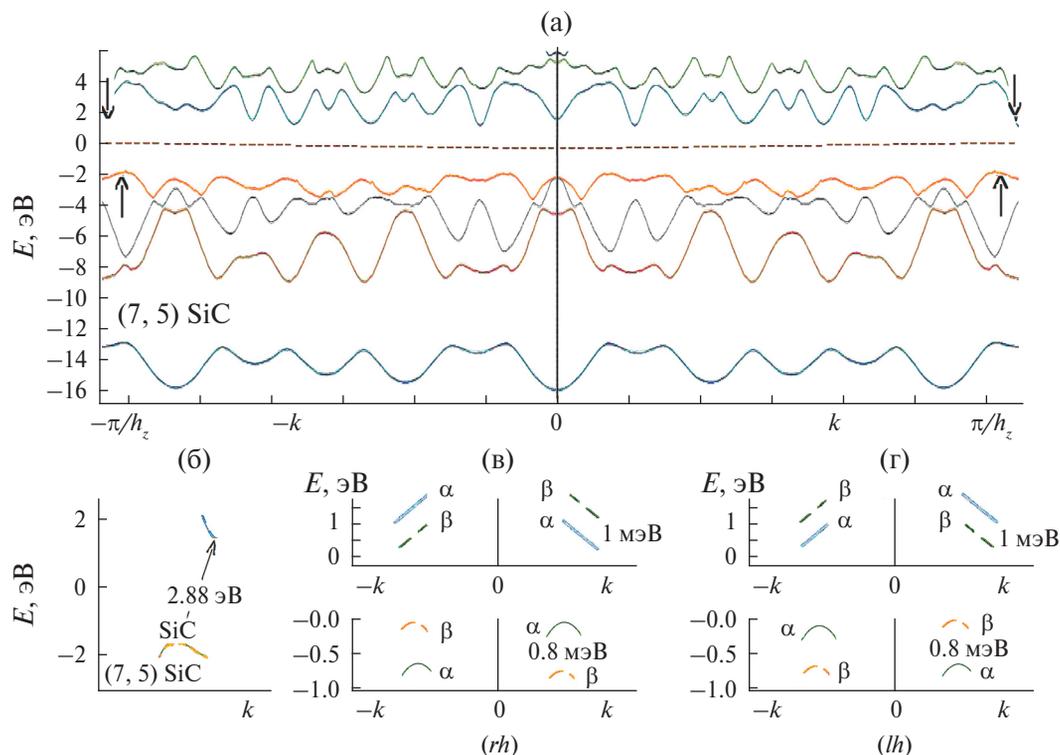
$$H = -\Delta + V(r) + (1/c^2)\sigma \cdot [(\nabla V(r) \times p)]. \quad (3)$$

Первые два члена описывают нерелятивистскую часть  $H_0$  гамильтониана, а последний представляет собой вклад спин-орбитальной связи  $H_{SO}$ ;  $c$  – скорость света,  $\sigma$  – матрица Паули. Для потенциала  $V(r)$  используются приближения локальной плотности  $\rho^{1/3}$  и маффин-тин приближение. Свойства винтовой и вращательной симметрии одностенных трубок учитывали при написании базисных функций и матричных

элементов гамильтониана. Чтобы найти собственные значения  $H$ , сначала вычисляли собственные функции  $\Psi_{\lambda_0}$  и собственные энергии  $E_{\lambda_0}(k)$  нерелятивистской части  $H_0$ . Затем базис удваивали за счет включения спиновых функции  $\Psi_{\lambda_0}\chi$  ( $\chi = \alpha$  или  $\beta$ ) и вычисляли матричные элементы  $H_{SO}$  с использованием спин-зависимого базисного набора. Наконец, энергии и волновые функции гамильтониана определяли диагонализацией вековой матрицы. Явные формулы для базисных функций и вековых уравнений для нерелятивистской и релятивистской версий метода ЛПЦВ приведены в наших предыдущих публикациях [50–52]. Все длины связей  $d_{Si-C}$  в нанотрубках полагали равными 1.81 Å, а радиусы МТ-сфер – половине  $d_{Si-C}$ . Сходимость расчетов была достигнута при использовании ~60 базисных функций. В качестве типичного примера мы рассчитали серию из восьми SiC-нанотрубок ( $n_1, n_2$ ) с  $n_1 = 7, 7 \geq n_2 \geq 0$  и радиусами 6.04–3.49 Å. В этом ряду встречаются шесть хиральных трубок с  $6 \geq n_2 \geq 1$  и две нехиральные: (7, 7) и (7, 0).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Начнем обсуждение с результатов расчетов хиральной трубки (7, 5). На рис. 2а показан общий вид электронных дисперсионных кривых этой трубки для положительных и отрицательных значений волнового вектора  $k$ . В выбранном масштабе энергий спин-орбитальные расщепления уровней неразличимы и представленные дисперсионные кривые выглядят совпадающими для правовинтовой ( $rh$ ) и левовинтовой ( $lh$ ) трубок (7, 5). Благодаря полному учету симметрии трубок, сводящему элементарную ячейку к двум атомам с восемью валентными электронами, зонная структура нанотрубки представляется в виде четырех дважды заполненных дисперсионных кривых валентной зоны, отделенных запрещенной зоной от состояний зоны проводимости. В пренебрежении спин-орбитальными эффектами энергия электронов не меняется при изменении знака волнового вектора  $E(k) = E(-k)$ . Стрелками показано положение краев зоны проводимости и валентной зоны. Минимальная щель в запрещенной зоне соответствует переходам с энергией 2.88 эВ вблизи противоположных краев зоны Бриллюэна (рис. 2б). Ширина валентной зоны равна 14.5 эВ и включает внутреннюю зону смешанных  $3s(\text{Si})$ - и  $2s(\text{C})$ -состояний шириной 3.5 эВ и верхнюю зону шириной 7 эВ, образованную тремя дис-



**Рис. 2.** Электронные и спиновые уровни хиральной нанотрубки (7, 5): общий вид зонной структуры без учета эффектов спин-орбитального расщепления (а), увеличенное изображение электронных уровней в области краев валентной зоны и зоны проводимости (б), спин-орбитальное расщепление краев этих зон в правовинтовой (rh) (в) и левовинтовой (lh) нанотрубках (г). Значение  $\pi/h = 6.39$  ат. ед.<sup>-1</sup>

персионными кривыми гибридных состояний  $3p(\text{Si})$  и  $2p(\text{C})$ .

Для правовинтовой трубки (7, 5) с учетом влияния спин-орбитального расщепления электронные уровни в области краев валентной зоны и зоны проводимости изображены на рис. 2в в увеличенном масштабе. Видно, что исчезает симметрия уровней относительно обращения волнового вектора: по теореме Крамерса для хиральных систем, при изменении знака  $k$  энергия не меняется, но спин меняется на противоположный:

$$E_{\beta}(-k) = E_{\alpha}(k), E_{\alpha}(-k) = E_{\beta}(k). \quad (4)$$

Так, для правовинтовой нанотрубки при  $k > 0$  минимальная энергия возбуждения с переходом из валентной зоны в зону проводимости соответствует  $\alpha \rightarrow \alpha$ , а при  $k < 0$  — переходу  $\beta \rightarrow \beta$ . Энергии спин-орбитального расщепления краев валентной зоны и зоны проводимости равны 0.8 и 1.0 мэВ и для  $k > 0$ , и для  $k < 0$ .

Для правовинтовой нанотрубки (7, 5) при  $k > 0$  края валентной зоны и зоны проводимости

образованы  $\alpha$ -электронами, поэтому концентрация подвижных электронов с  $\alpha$ -спинами ( $c_{\alpha}$ ) должна быть больше, чем концентрация подвижных электронов с  $\beta$ -спинами ( $c_{\beta}$ ). Под действием приложенного напряжения  $U$  с поляризованностью, выбранной таким образом, чтобы обеспечить транспорт электронов в направлении  $z > 0$ , спиновые токи  $I_{\alpha}$  и  $I_{\beta}$  для электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$  будут пропорциональны произведению концентрации подвижных электронов и вероятности  $\tau$ -туннелирования электронов сквозь образованные трубкой хиральные потенциальные барьеры. Известно, что  $\tau_{\uparrow\uparrow}$  для параллельной ориентации векторов хиральности и спина больше, чем  $\tau_{\uparrow\downarrow}$  для случая антипараллельной ориентации этих векторов [57–60]. Для направления  $z > 0$  правовинтовой трубки (7, 5) оба фактора (большая концентрация подвижных  $\alpha$ -электронов и параллельная ориентация векторов хиральности и  $\alpha$ -спина) обеспечивают выполнение условия  $I_{\alpha} > I_{\beta}$ , т.е. преимущественный перенос электронов с  $\alpha$ -спинами по сравнению с  $\beta$ -спинами. При  $k < 0$  граничные состояния образованы  $\beta$ -электронами. Здесь  $c_{\beta} > c_{\alpha}$ , векторы хиральности трубки и  $\beta$ -спина

электронов ориентированы в направлении  $z < 0$ , т.е. по-прежнему параллельны, поэтому при изменении знака напряжения  $U$  на  $-U$  против оси хиральности в направлении  $z < 0$  будет доминировать транспорт электронов со спином  $\beta$  по сравнению с  $\alpha$ :  $I_\beta > I_\alpha$ . Таким образом, нанотрубка (7, 5) пригодна для избирательного спинового транспорта электронов. С ее помощью под действием переменного электрического напряжения можно реализовать транспорт  $\alpha$ -электронов в положительном направлении оси  $z$  и  $\beta$ -электронов в противоположном направлении.

Представленные на рис. 2в диаграммы для правовинтовой трубки (7, 5) легко трансформируются в зонную структуру этой же трубки, но с левой спиральностью (рис. 2г). Для этого достаточно изменить направления спинов  $\alpha$  и  $\beta$  на дисперсионных кривых:

$$E_\alpha(k)|_{lh} = E_\beta(k)|_{rh}, E_\beta(k)|_{lh} = E_\alpha(k)|_{rh}. \quad (5)$$

В частности, у левовинтовой трубки (7, 5) при  $k > 0$  граничные уровни валентной зоны и зоны проводимости соответствуют состояниям с  $\beta$ -, а не  $\alpha$ -спинами, что обеспечит более высокую концентрацию подвижных  $\beta$ -электронов ( $c_\beta > c_\alpha$ ) для транспорта в положительном направлении оси  $z$ . Векторы хиральности и спина, ориентированные в направлении  $z < 0$ , и в этом случае параллельны, что обеспечивает преимущественный транспорт  $\beta$ -электронов в направлении  $z > 0$  и  $\alpha$ -электронов в направлении  $z < 0$ . Таким образом, выбором нанотрубки (7, 5) требуемой хиральности можно обеспечить преимущественный транспорт электронов с разными спинами в противоположных направлениях за счет эффектов индуцированной хиральностью спиновой селективности [57–60].

Результаты расчетов электронных и спиновых состояний для остальных нанотрубок SiC (7,  $n_2$ ) приведены на рис. 3. Здесь мы ограничились изображением наиболее актуальной области края запрещенной зоны, положительными значениями вектора  $k$  и правовинтовыми нанотрубками, поскольку результаты для  $k < 0$  и левовинтовых трубок легко получаются из этих данных с помощью соотношений (4) и (5).

В хиральной нанотрубке (7, 6) ширина запрещенной зоны  $E_g = 2.67$  эВ. Здесь максимум валентной зоны соответствует двум уровням с одинаковой энергией, расположенным вблизи

значений волнового вектора  $k = 0.7$  и  $1.4$  ат. ед.<sup>-1</sup>, а минимум зоны проводимости – между ними при  $k = 1$  ат. ед.<sup>-1</sup>. Энергия спин-орбитального расщепления составляет  $0.4$  мэВ для потолка валентной зоны и  $0.7$  мэВ для минимума зоны проводимости. При положительных значениях вектора  $k$  края валентной зоны и зоны проводимости образованы электронами со спинами  $\beta$ , поэтому концентрация подвижных электронов с  $\beta$ -спинами ( $c_\beta$ ) будет больше концентрации подвижных электронов с  $\alpha$ -спинами ( $c_\alpha$ ). При движении электронов в направлении  $z > 0$  спиновые токи  $I_\alpha$  и  $I_\beta$  зависят еще от вероятностей туннелирования электронов сквозь хиральные потенциальные барьеры ( $\tau_{\uparrow\uparrow} > \tau_{\uparrow\downarrow}$ ). Для  $k > 0$  спины мобильных  $\beta$ -электронов ориентированы в направлении  $z < 0$ , т.е. против вектора хиральности правовинтовой нанотрубки (7, 6) (реализуется случай  $\tau_{\uparrow\downarrow}$ ), что должно препятствовать образованию больших потоков  $\beta$ -электронов в направлении  $z > 0$ . Поток  $\alpha$ -электронов ограничен меньшей концентрацией подвижных носителей заряда. При  $k < 0$  граничные состояния нанотрубки (7, 6) формируются электронами со спинами  $\alpha$ , поскольку спин электрона меняется на противоположный при изменении знака  $k$  (4). Теперь концентрация  $c_\alpha$  мобильных  $\alpha$ -электронов больше, чем  $c_\beta$ . Транспорт  $\alpha$ -электронов при  $k < 0$  направлен против оси хиральности, а спин  $\alpha$ -электронов по-прежнему ориентирован вдоль оси  $z$ . Снова векторы хиральности и спина основных носителей спина антипараллельны. Все это предсказывает ослабление спинового транспорта и спиновой селективности в трубке (7, 6) по сравнению с нанотрубкой (7, 5).

В остальных четырех хиральных нанотрубках (7,  $n_2$ ) с  $4 \geq n_2 \geq 1$  ширина запрещенной зоны  $E_g$  составляет  $\sim 3$  эВ практически независимо от их радиусов. В трубке (7, 4) минимальная щель соответствует двум переходам  $\beta \rightarrow \beta$  между граничными состояниями с  $\beta$ -спинами подобно случаю нанотрубки (7, 6). Верх валентной зоны расположен при  $k = 4$  ат. ед.<sup>-1</sup>, а низ зоны проводимости соответствует двум вырожденным состояниям, одно из которых расположено вблизи этой  $k$ -точки, а другое – на границе зоны Бриллюэна при  $k \sim 6$  ат. ед.<sup>-1</sup>. Как и в трубке (7, 6), такое расположение спиновых состояний не должно благоприятствовать сильному туннельному транспорту  $\beta$ -электронов в направлении  $z > 0$  и  $\alpha$ -электронов в противоположном направлении.

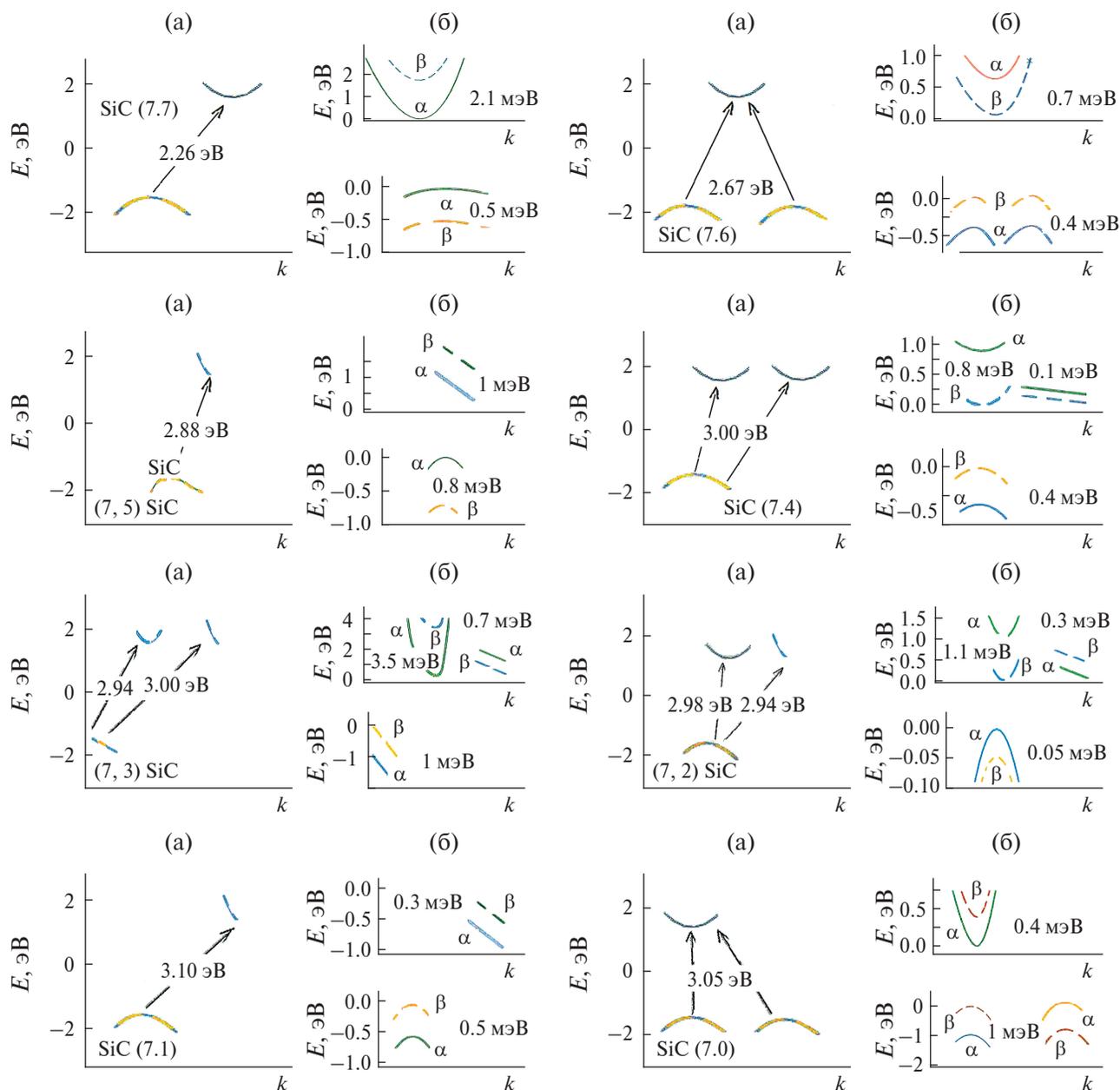


Рис. 3. Электронные и спиновые уровни нанотрубок  $(7, n_2)$ . Энергия щелей между валентной зоной и зоной проводимости (а), спин-орбитальное расщепление краев зон в правовинтовых нанотрубках (б)

В нанотрубке  $(7, 3)$  оптическая щель соответствует переходу  $\beta \rightarrow \alpha$  с переворотом спина из центра зоны Бриллюэна  $k = 0$  в точку  $k \sim 4$  ат. ед.<sup>-1</sup> зоны проводимости. Спин-орбитальное расщепление края валентной зоны равно 1 мэВ, а зоны проводимости – 3.5 мэВ, что является самым большим среди исследованных соединений. Состояние спина граничных уровней благоприятствует транспорту  $\alpha$ -электронов зоны проводимости в направлении оси трубки  $z > 0$  и  $\beta$ -электронов валентной зоны в противоположном направлении.

В нанотрубке  $(7, 2)$  спин-орбитальное расщепление потолка валентной зоны, равное 0.05 мэВ, является самым слабым в ряду этих соединений. Расщепление дна зоны проводимости составляет 0.3 мэВ, т.е. в шесть раз больше, поэтому спиновая селективность электронного транспорта должна определяться состояниями зоны проводимости с преимущественным переносом  $\alpha$ -электронов в направлении оси  $z$  и  $\beta$ -электронов в противоположном направлении.

Подобно нанотрубке  $(7, 3)$  в трубке  $(7, 1)$  минимальная щель соответствует переходу  $\beta \rightarrow \alpha$  из

точки  $k = 3$  ат. ед.<sup>-1</sup> валентной зоны в минимум зоны проводимости, расположенный на границе зоны Бриллюэна. Спин-орбитальные расщепления соответствующих занятых и незанятых состояний составляют 0.5 и 0.3 мэВ.

В нехиральных трубках (7, 7) и (7, 0) энергия оптических щелей равна 2.26 и 3.05 эВ соответственно. В трубке (7, 7) энергия спин-орбитальных расщеплений составляет для валентной зоны 0.5 мэВ, для зоны проводимости 2.1 мэВ, а в трубке (7, 0) она равна 1 и 0.4 мэВ, что практически не отличается от энергии аналогичных щелей в хиральных SiC-нанотрубках. Однако из-за симметрии этих трубок относительно обращения оси  $z$  на  $-z$  они не пригодны для формирования спиновых токов с транспортом  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов в противоположных направлениях ввиду одинаковой прозрачности этих нанотрубок для туннелирования электронов в обоих направлениях.

В заключение обсудим вопрос, реально ли в экспериментах зафиксировать обсуждаемые эффекты. Экспериментально установлено, что эффективность электронного транспорта сквозь хиральные материалы (молекулы), находящиеся в электронной конфигурации с замкнутой оболочкой, действительно зависит от спина электрона и направления его переноса (туннелирования) [44–46, 57–62]. Впервые спин-поляризованная проводимость наблюдалась для хиральных органических соединений, таких как двухцепочечная ДНК и олигопептиды [61, 62]. Установлено, что такие соединения обладают высокой спиновой селективностью даже при комнатной температуре в условиях, когда молекулы находятся в контакте с магнитным зондом атомно-силового микроскопа, когда они адсорбированы на ферромагнитных подложках или связаны с электродами из тяжелых металлов. Это представляется довольно удивительным, потому что углеродные соединения характеризуются широкими оптическими щелями и слабыми спин-орбитальными расщеплениями  $\sim 1$  мэВ; энергии активации для переноса заряда и спина, обусловленные напряжением смещения, светом и теплом при комнатной температуре, могли бы и сгладить крошечные эффекты спин-орбитальной связи.

Теоретическая трактовка неожиданно сильной спиновой селективности предлагалась в нескольких работах, различающихся в деталях, но имеющих схожую физическую основу; каждая из

них основана на учете спин-орбитального взаимодействия и расчете спиновой зависимости коэффициента прохождения инжектированных электронов при туннелировании сквозь хиральный электростатический потенциальный барьер, образованный хиральным материальным каркасом [63–66]. Туннельные модели предсказывают преимущественное прохождение электронов, когда векторы хиральности материала и спиновой поляризации электронов параллельны, но количественное совпадение простейших туннельных моделей с экспериментом остается не вполне удовлетворительным. Хотя спиновая поляризация  $>80\%$  фиксируется экспериментально, простые модели и расчеты дают поляризацию всего в несколько процентов. К счастью, учет иных сопутствующих факторов, таких как электронно-колебательные и корреляционные взаимодействия, отражение электронов на границе раздела хирального материала и металлических электродов, взаимодействие спина электронов хирального материала со спинами электронов внешних металлических электродов и поляронами, заметно повышает теоретические оценки эффектов индуцированной хиральностью спиновой поляризуемости [66–71]. Все это предполагает возможность использования кремний-углеродных нанотрубок в хиральной спинтронике, которые, подобно органическим соединениям, характеризуются большими оптическими щелями и слабым спин-орбитальным расщеплением уровней.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все нанотрубки, независимо от хиральности, представляют собой широкозонные полупроводники, в отличие от чисто углеродных или кремниевых аналогов, имеющих полупроводниковые, полуметаллические или металлические свойства в зависимости от хиральности, что определяется полярностью связей Si–C и отталкиванием симметричных связывающих и антисимметричных разрыхляющих занятых и вакантных электронных состояний в частично ионных SiC-материалах. Оптические щели  $E_g = 2.26\text{--}3.10$  эВ в этих нанотрубках на порядок больше, чем в кремний-германиевых аналогах с более ковалентными химическими связями и  $E_g \sim 0.35$  эВ. Хиральность и спин-орбитальное взаимодействие качественно меняют электронные свойства SiC-нанотрубок и определяют новые возможности их практического использо-

вания. Левовинтовые и правовинтовые трубки могут быть использованы в спинтронике в качестве наноматериалов, пригодных для создания противоположно направленных спиновых токов. В частности, нанотрубка (7, 5) с шириной запрещенной зоны  $E_g = 2.88$  эВ и спин-орбитальным расщеплением  $\sim 1.0$  мэВ, соответствующим переходам без переворота электронного спина и с параллельными векторами спиральности и спина, представляется наиболее пригодной для формирования разнонаправленных спиновых токов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-00037), <https://rscf.ru/project/24-23-00037/>.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Casady J.B., Johnson R.W. // *Solid-State Electron.* 1996. V. 39. P. 409. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(96\)00045-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(96)00045-7)
2. Katoh Y., Snead L.L., Henager C.H. Jr et al. // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 455. P. 387. <https://doi.org/10.1016/j.nucmat.2014.06.003>
3. Properties of Silicon Carbide. INSPEC Institution of Electrical Engineers / Ed. Harris G.L. London, 1995.
4. Xi G., Peng Y., Wang S. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 20102. <https://doi.org/10.1021/jp0462153>
5. Wu R., Wu L., Yang G. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 3697. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/12/023>
6. Wang C., Huang N., Zhuang H. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2016. V. 299. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.070>
7. Sun L., Han C., Wu N. et al. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 13697. <https://doi.org/10.1039/c8ra02164c>
8. Hollabaugh C.M., Hull D.E., Newkirk L.R. et al. // *J. Mater. Sci.* 1983. V. 18. P. 3190. <https://doi.org/10.1007/BF00544142>
9. Zhu W.Z., Yan M. // *Scripta Mater.* 1998. V. 39. P. 1675. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00372-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00372-8)
10. Fan J., Li H., Wang J. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 131906. <https://doi.org/10.1063/1.4755778>
11. Beke D., Szekrenyes Z., Czigany Z. et al. // *Nanoscale.* 2015. V. 7. P. 10982. <https://doi.org/10.1039/c5nr01204j>
12. Lai H.L., Wong N.B., Zhou X.T. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. P. 294. <https://doi.org/10.1063/1.125636>
13. Deng S.Z., Wu Z.S., Zhou J. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 356. P. 511. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00403-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00403-7)
14. Li Z., Zhang J., Meng A. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 22382. <https://doi.org/10.1021/jp063565b>
15. Sun X.H., Li C.P., Wong W.K. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 14464. <https://doi.org/10.1021/ja0273997>
16. Taguchi T., Igawa N., Yamamoto H. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 88. P. 459. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00066.x>
17. Taguchi T., Igawa N., Yamamoto H. et al. // *Physica E.* 2005. V. 28. P. 431. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2005.05.048>
18. Taguchi T., Yamamoto S., Ohba H. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 551. P. 149421. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149421>
19. Huczko A., Bystrzejewski M., Lange H. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 16244. <https://doi.org/10.1021/jp050837m>
20. Zhou W.M., Yang B., Yang Z.X. et al. // *Appl. Sci.* 2008. V. 252. P. 5143. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-74132-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-0-387-74132-1_2)
21. Wang X., Liew K.M. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 10388. <https://doi.org/10.1021/jp2005937>
22. Han Z., Zhu H., Zou Y. et al. // *Phys.* 2022. V. 38. P. 105658. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105658>
23. Menon M., Richter E., Mavrandonakis A. et al. // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 115322. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.115322>
24. Vatankhah C., Badehian H.A. // *Optik (Stuttg.).* 2021. V. 237. P. 166740. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166740>
25. Huang S.P., Wu D.S., Hu J.M. et al. // *Opt. Express.* 2007. V. 15. P. 10947. <https://doi.org/10.1364/OE.15.010947>
26. Petrushenko I.K., Ivanov N.A. // *Mod. Phys. Lett. B.* 2013. V. 27. P. 29. <https://doi.org/10.1142/S0217984913502102>
27. Afshoon Z., Movlaroooy T. // *Silicon.* 2023. V. 15. P. 4149. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02314-9>

28. *Wu A., Song Q., Yang L. et al.* // *Comput. Theor. Chem.* 2011. V. 977. P. 92.  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.09.013>
29. *Zhao M.W., Xia Y.Y., Zhang R.Q. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 214707.  
<https://doi.org/10.1063/1.1927520>
30. *Li F., Xia Y.Y., Zhao M.W. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 104311.  
<https://doi.org/10.1063/1.1891281>
31. *He T., Zhao M.W., Xia Y.Y. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. P. 194710.  
<https://doi.org/10.1063/1.2360269>
32. *Song J., Liu H., Henry D.J.* // *Comput. Mater. Sci.* 2016. V. 125. P. 117.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.08.029>
33. *Alferi G., Kimoto T.* // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. P. 285703.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/28/285703>
34. *Alferi G., Kimoto T.* // *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2012. V. 9. P. 1850.  
<https://doi.org/10.1166/jctn.2012.2596>
35. *Talla J.A.* // *Phys. Lett., Sect. A: Gen. Solid State Phys.* 2019. V. 383. P. 2076.  
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.03.040>
36. *Ding R., Yintang Y., Lianx L.* // *J. Semicond.* 2009. V. 30. P. 114010.  
<https://doi.org/10.1088/1674-4926/30/11/114010>
37. *Itas Y.S., Suleiman A.B., Ndikilar C.E. et al.* // *Phys. Scr.* 2023. V. 98. P. 015824.  
<https://doi.org/10.1088/1402-4896/aca5cf>
38. *Ansari R., Rouhi S., Aryayi M. et al.* // *Scientia Iranica.* 2012. V. 19. P. 1984.  
<https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.10.004>
39. *Setoodeh A.R., Jahanshahi M., Attariani H.* // *Comput. Mater. Sci.* 2009. V. 47. P. 388.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2009.08.017>
40. *Yang R., Hilder T.A., Chung S.H. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 15. P. 17255.  
<https://doi.org/10.1021/jp201882d>
41. *Khademi M., Sahimi M.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 204509.  
<https://doi.org/10.1063/1.3663620>
42. *Hilder T.A., Yang R., Gordon D. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 4465.  
<https://doi.org/10.1021/jp2113335>
43. *Yang S.H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 116. P. 120502.  
<https://doi.org/10.1063/1.5144921>
44. *Yang S.H., Naaman R., Stuart P.Y. et al.* // *Nature Rev. Phys.* 2021. V. 3. P. 328.  
<https://doi.org/10.1038/s42254-021-00302-9>
46. *Michaeli K., Kantor-Uriel N., Naaman R. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 6478.  
<https://doi.org/10.1039/C6CS00369A>
46. *Naaman R., Waldeck D.H.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2015. V. 66. P. 263.  
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121554>
47. *Yang S.H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 16. P. 120502.  
<https://doi.org/10.1063/5.0039147>
48. *Waldeck D.H., Naaman R., Paltiel Y.* // *APL Mater.* 2021. V. 9. P. 040902.  
<https://doi.org/10.1063/5.0049150>
49. *Wang X., Changjiang Y., Felser C.* // *Adv. Mater.* 2024. V. 36. P. 230874.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202308746>
50. *D'yachkov P.N.* // *Quantum chemistry of nanotubes: electronic cylindrical waves.* London: Taylor and Francis, 2019. 212 p.
51. *D'yachkov P.N., Makaev D.V.* // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 19541.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.19541>
52. *D'yachkov P.N., Makaev D.V.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116. P. 316.  
<https://doi.org/10.1002/qua.25030>
53. *D'yachkov P.N., D'yachkov E.P.* // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 120. P. 173101.  
<https://doi.org/10.1063/5.0086902>
54. *D'yachkov E.P., D'yachkov P.N.* // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 26005.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07610>
55. *D'yachkov P.N., Krasnov D.O.* // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 720. P. 15.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.02.006>
56. *D'yachkov P.N.* // *J. Nanotechnol. Smart Mater.* 2023. V. 9. P. 1208.  
<https://doi.org/10.1109/5.771073>
57. *Manchon A, Koo H.C., Nitta J. et al.* // *Nature Mater.* 2015. V. 871. P. 4360.  
<https://doi.org/10.1038/nmat4360>
58. *Yeom J.* // *Acc. Mater. Res.* 2021. V. 2. P. 471.  
<https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00059>
59. *Bercioux D., Lucignano P.* // *Rep. Prog. Phys.* 2015. V. 78. P. 106001.  
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/10/106001>
60. *Yan B.* arXiv:2312.03902v1. 2023.  
<https://doi.org/10.48550/arXiv.2312.03902>
61. *Ray K., Ananthavel S.P., Waldeck D.H. et al.* // *Science.* 1999. V. 283. P. 814.  
<https://doi.org/10.1126/science.283.5403.8>
62. *Göhler B., Hamelbeck V., Markus T.Z. et al.* // *Science.* 2011. V. 331. P. 894.  
<https://doi.org/10.1126/science.1199339>
63. *Yeganeh S., Ratner M.A., Medina E. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 014707.  
<https://doi.org/10.1063/1.3167404>

64. Eremko A.A., Loktev V.M. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 165409.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.165409>
65. Gutierrez R., Díaz E., Naaman R. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 081404.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.081404>
66. Gutierrez R., Díaz E., Gaul C. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 22276.  
<https://doi.org/10.1021/jp401705x>
67. Naaman R., Paltiel Y., Waldeck D.H. // Acc. Chem. Res. 2020. V. 53. P. 2659.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00485>
68. Michaeli K., Naaman R. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 17043.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05020>
69. Naaman R., Paltiel Y., Waldeck D.H. // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 3660.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00474>
70. Fransson J. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 7126.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b02929>
71. Fransson J. // J. Phys. Chem. Lett. 2022. V. 13. P. 808.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03925>

## SPIN PROPERTIES OF CHIRAL SiC NANOTUBES

P. N. Dyachkov<sup>a, \*</sup>, P. A. Kulyamin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: p\_dyachkov@rambler.ru

Using the relativistic linearized augmented cylindrical waves technique, the dependences of the band structure of single-walled SiC nanotubes on spin and chirality were calculated. It has been established that nanotubes are the wide-gap semiconductors with  $E_g$  equal to 2.26–3.15 eV, and the spin-orbit splittings of the valence and conduction band edges lie in the range of 0.05–3.5 meV. The energies of the spin-orbit gaps in righthanded and lefthanded enantiomers coincide, but their spin directions are opposite. Chiral nanotubes are determined that are most suitable for selective spin transport with potentially high fluxes of  $\alpha$ - and  $\beta$ -electrons in opposite directions.

**Keywords:** single-walled SiC nanotubes, spin- and chirality-dependent properties, cylindrical waves, selective spin transport