

Investigation of Phosphine gas Adsorption to SiC and BC₃ Nanotubes using Density Functional Theory

Forough Kalantari Fotooh ^{*1}, Maryam Nayeri²

¹ Department of Chemistry, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran

² Department of Electrical Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran

Received: 23.11.2019 Final revised: 05.11.2021 Accepted: 23.11.2021

 [10.22055/JRMBS.2021.17272](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17272)

Abstract

Phosphine (PH₃) is a toxic and harmful gas and is released by the reaction of aluminum phosphide or rice pill in the presence of water, water vapor or stomach acid. Poisoning caused by phosphine is more suicidal and two thirds of the poisoned ones die. In this paper, density functional theory has been used to investigate the structural and electronic properties of (10,0) BC₃ and SiC nanotube. The PH₃ molecule has been first placed at the equilibrium distance which is about the sum of atomic radius of B/C/Si of nanotube and P/H of phosphine molecule, inside and outside the nanotube from both H and P atom sides. Then the structure has been completely relaxed and the electronic calculations have been performed on relaxed structures. Considerable alternations are observed in electronic properties of BC₃ nanotube which show that this nanotube is potentially a good candidate for detecting and adsorbing PH₃ molecules. Partial densities of state calculations were also performed to find the origin of each adsorption.

Keywords: Rice pill, Density functional theory, Band gap, Phosphine, Nanotube

* Corresponding Author: f-kalantari-f@iauyazd.ac.ir, f_kalantary_f@yahoo.com



بررسی جذب گاز فسفین به نانولوله‌های BC_3 و SiC با استفاده از نظریه تابعی چگالی

فروغ کلانتری فتوح^{1*}، مریم نیری²

¹ گروه شیمی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

² گروه مهندسی برق، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

دریافت: 1398/09/02 ویرایش نهائی: 1400/08/14 پذیرش: 1400/09/02

 [10.22055/JRMBS.2021.17272](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17272)

چکیده

فسفین PH_3 گاز سمی و خطرناکی است که در اثر واکنش آلومینیوم فسفید یا قرص برنج در حضور آب، بخار آب یا اسید معده آزاد می‌شود. مسمومیت ناشی از فسفین بیشتر به قصد خودکشی است به طوری که دو سوم از مسمومین ناشی از آن جان خود را از دست می‌دهند. در این تحقیق با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی، خواص ساختاری و الکترونیکی نانولوله‌های سیلیکون کاربید SiC و بور کاربید BC_3 (۱۰،۰) به عنوان حسگر بیولوژیکی گاز فسفین مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور ابتدا گاز فسفین در فاصله تعادلی یعنی مجموع شعاع اتمی $B/C/Si$ و P/H ، از دو جهت هیدروژن و فسفر به سطح نانولوله و درون نانولوله اضافه شد. سپس ساختارها به طور کامل بهینه شدند و مطالعات الکترونیکی بر روی ساختارهای بهینه شده انجام گرفت. نتایج به دست آمده نشان دهنده تغییرات زیادی در خواص الکترونیکی نانولوله BC_3 بعد از جذب است. در نتیجه این نانولوله به طور بالقوه نه تنها قادر به جذب بلکه قادر به شناسایی گاز سمی و خطرناک فسفین است. در نهایت به منظور بررسی بیشتر برهم‌کنش‌های بین اتم‌ها مطالعات چگالی حالت‌های جزئی نیز انجام شد.

کلیدواژگان: قرص برنج، نظریه تابعی چگالی، انرژی شکاف نواری، فسفین، نانولوله

مقدمه

نیم‌رسانا با شکاف نواری بزرگی است اشاره نمود. این نانولوله در وسایلی که در دماهای بالا، فرکانس‌های زیاد و شرایط نامساعد کار می‌کنند کاربرد وسیعی دارد [8] و از نظر زیستی خنثی است و منجر به برهم‌کنشی در سیستم‌های زنده نمی‌شود. با توجه به خواص ذکر شده این نانولوله‌ها می‌توانند به عنوان حسگر زیستی کاربرد داشته باشند [9]. مطالعات اخیر نشان داده که نانولوله‌های SiC ترکیبات پایدار هستند [10-12] که از برهم‌کنش بین سیلیکون (تولید شده از واکنش تسهیم

نانولوله‌ها از زمان کشف به دلیل کاربردشان در زمینه‌های مختلف مانند حسگر شیمیایی، شناساگر گازها و استفاده در وسایل الکترونیکی بسیار مورد توجه بوده اند [7-1]. خواص الکترونیکی نانولوله‌های کربنی به نوع، قطر و کایرالیته آنها بستگی دارد. به همین دلیل نانولوله‌های نیم‌رسانای III تا V در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده‌اند. از جمله این نانولوله‌ها می‌توان به نانولوله سیلیکون کاربید (SiC) که یک نانولوله

* نویسنده مسئول: f_kalantary_f@yahoo.com, f_kalantari-f@iauyazd.ac.ir

همکاران، جذب مولکول آمونیاک را بر روی نانولوله BC_3 و ناخالص شده با Al انجام دادند. نتایج به دست آمده نشان داده است که ناخالص سازی نانولوله BC_3 با آلومینیوم باعث افزایش جذب می گردد [34]. همچنین جذب CS_2 بر روی قسمت های مختلف نانولوله BC_3 نیز انجام شد [30] به علاوه نشان داده شده است که این ترکیب قادر به جذب داروی آفتامین است و ناخالص سازی با سیلیسیوم قدرت جذب آن را افزایش می دهد [32]. بدین ترتیب این نانولوله می تواند به عنوان جاذب در سیستم های زیستی مورد استفاده قرار گیرد.

گاز فسفین ترکیبی خطرناک، بدون رنگ و احتراق پذیر است [35]. این ماده هنگام ترکیب شدن حشره کش آلومینیوم فسفید (با نام فارسی قرص برنج)، با آب تولید می گردد که به سرعت توسط معده جذب شده و منجر به مرگ سلول ها و در نهایت مرگ بعد از 24 ساعت می گردد [36]. همچنین گاز فسفین بر روی سیستم عصبی و ریه ها اثر کرده و منجر به تنگی نفس، سردرد، تهوع و ... می گردد [37]. متأسفانه مصرف اشتباه قرص برنج یا استفاده از آن به قصد خودکشی سالانه منجر به مرگ انسان های زیادی در کشورهای آسیایی مانند ایران، هند و بنگلادش شده است. تاکنون تلاش های متعددی به منظور شناسایی و جذب این گاز انجام شده است. مطالعات نظریه تابعی چگالی نشان داده که نانولوله AlN آلیایده شده با گوگرد و سیلیسیم قادر به جذب فسفین است [38] همچنین مشاهده شد که PH_3 جذب پایینی بر روی نانولوله ZnS دارد و تغییر چندانی را در خواص الکترونیکی آن به وجود نمی آورد [39]. به علاوه نشان داده شد که نانو صفحات BN ناخالص شده با آلومینیوم قادر به جذب فسفین هستند [40]. بواسانگ و همکاران نشان دادند که با اضافه کردن فلزات واسطه به نانولوله کربنی قابلیت جذب گازهایی نظیر فسفین در آنها افزایش یافته می باید [41]. بنابراین، مطالعات اخیر نشان می دهند که نانوذرات کاندیدهای

نامتناسب (SiO) با نانولوله چند دیواره سنتز شده اند [13]. به هر حال جانشینی کربن ها با سیلیکون در نانولوله سیلیکون کاربرد باعث کاهش آروماتیسیت و در نتیجه کاهش پایداری سیستم می شود. بنابراین سطح این نانولوله ها واکنش پذیری بیشتری نسبت به نانولوله های کربنی دارد [14] که می تواند به عنوان حسگر کاربرد فراوانی داشته باشند. مطالعات نظری نشان داده که ترکیباتی مانند O_2 [15]، H_2 [7, 16]، CO [17]، CH_4 [18]، NO [5]، N_2O [19] و HCN [20] می توانند روی سطح خارجی $SiCNT$ با انرژی پیوند بالایی جذب شوند. همچنین نشان داده شده است که جذب H_2O_2 روی نانولوله $SiCNT$ دارای انرژی جذب بالاتری از $BNNT$ است [6]. به علاوه مطالعات نظریه تابعی چگالی نشان داد که جذب NH_3 روی نانولوله SiC بهتر از نانولوله کربنی است [21]. جذب بنزن به درون و بیرون نانولوله SiC بررسی شد و نشان داده شد که جذب روی سطح خارجی نانولوله مطلوب تر از جذب درون نانولوله است [22].

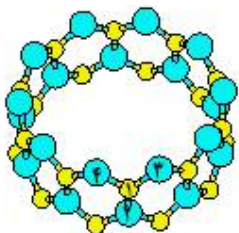
از دیگر نانولوله های مورد استفاده در سیستم های زیستی، نانولوله های کربنی ناخالص شده با بور با نسبت های مختلف بور به کربن است که از دیر باز مورد توجه قرار گرفته اند [23, 24] و مطلوبترین نسبت با درصد بالای بور ساختار BC_3 تشخیص داده شد [25]. در این ساختار فقط پیوندهای $B-C$ و $C-C$ وجود دارند و پیوندهای با پایداری کمتر $B-B$ حذف شده اند [26, 27]. این نانولوله ها به صورت تجربی سنتز شده اند و خواص الکتریکی و ساختاری آنها به طریق تئوری و تجربی مورد بررسی قرار گرفته است [25]. حضور این نانولوله ها هم با روش های تخلیه قوس الکتریکی و روش های محاسباتی از اساس تأیید شده اند [28]. روش های تئوری زیادی برای بررسی ساختار و خواص الکترونیکی و نوری نانولوله های BC_3 و خواص حسگری آنها انجام شده است [29-33]. احمدی و

فسفین از دو جهت فسفر و هیدروژن به سطح خارجی و درونی نانولوله در فاصله تعادلی (مجموع شعاع‌های اتمی) و در مقابل یکی از اتم‌های نانولوله در هر ابر سلول قرار گرفتند و ساختارها دوباره بهینه شدند. ثابت شبکه c برابر با $4/26\text{\AA}$ است و برهم‌کنش بین دو مولکول فسفین در ابر سل‌های مجاور نادیده گرفته شده است. بعد از بهینه‌سازی، محاسبات الکترونیکی نظیر ساختار نواری، چگالی حالت‌ها (DOS) و چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) بر روی ساختارهای بهینه شده انجام شد و نتایج ساختاری و الکترونیکی به دست آمده برای نانولوله‌های کربنی و سیلیکونی با یکدیگر مقایسه گردید. انرژی‌های جذب $E(\text{ads})$ از رابطه زیر به دست آمدند که در این رابطه $E(\text{NT-PH3})$ انرژی مربوط به نانولوله بعد از جذب فسفین $E(\text{NT})$ انرژی نانولوله و $E(\text{PH3})$ انرژی مولکول فسفین است.

$$E(\text{ads}) = E(\text{NT-PH3}) - E(\text{NT}) - E(\text{PH3}) \quad 1$$

بحث و نتیجه‌گیری

جذب فسفین به نانولوله سیلیکون کاربید $\text{SiC}(10,0)$
 شکل 1 ساختار بهینه شده نانولوله سیلیکون کاربید را همراه با شماره اتم‌ها نشان می‌دهد در این نانولوله طول پیوندهای C1-Si_2 موازی با محور نانولوله برابر با $78/1\text{\AA}$ است در حالی که طول پیوندهای C1-Si_3 و C1-Si_4 برابر با $82/1\text{\AA}$ است.



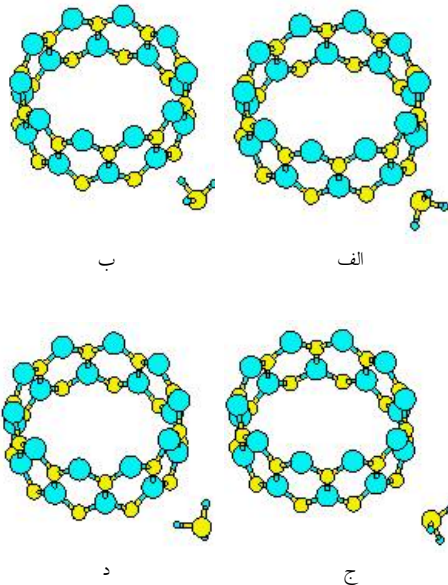
شکل 1. ساختار بهینه شده نانولوله سیلیکون کاربید.

مولکول فسفین از دو جهت فسفر و هیدروژن به سطح خارجی و درونی نانولوله در فاصله تعادلی (مجموع شعاع‌های اتمی) و در مقابل یکی از اتم‌های نانولوله در

خوبی برای جذب فسفین هستند. ولیکن هر نانو ذره‌ای را نمی‌توان در سیستم‌های بیولوژیکی و به‌منظور حذف فسفین از سیستم‌های زنده استفاده نمود. در این تحقیق به‌منظور یافتن نانولوله‌ای که بتواند در سیستم‌های بیولوژیکی کاربرد داشته باشد، مطالعات نظریه تابعی چگالی بر روی نانولوله‌های سیلیکون کاربید و بور کاربید (10,0) که از نظر بیولوژیکی خنثی هستند، به‌منظور جذب و تشخیص این گاز سمی و خطرناک استفاده شدند.

کارهای محاسباتی

در این پژوهش محاسبات مکانیک کوانتومی برای نانولوله‌های مورد نظر با استفاده از نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو انجام شد. این نرم‌افزار از یک سری کدهای کامپیوتری برای محاسبات ساختار الکترونیکی و مدل سازی مواد در مقیاس نانو به‌روشن ابتدا به‌ساکن استفاده می‌کند. در این تحقیق از کد PWSCF این نرم‌افزار، در چهار چوب نظریه تابعی چگالی در پایه موج تخت استفاده گردید [42]. به‌دلیل حجم بالای محاسبات نظریه تابعی چگالی در استفاده از امواج تخت، انتخاب شبه پتانسیل دارای اهمیت زیادی است. در این تحقیق شبه پتانسیل بار پایسته [43] و تقریب چگالی موضعی (LDA) به‌کار رفت [44]. پس از انجام آزمون‌های همگرایی انرژی قطع موج 50 ریدبرگ و مش یکنواخت $10 \times 1 \times 1$ برای انجام محاسبات در نظر گرفته شد. سیستم بلوری هگزاگونال شامل 40 اتم با ثابت‌های شبکه $a = 26/46\text{\AA}$ و $c = 4/26\text{\AA}$ برای تعیین ساختار نانولوله در نظر گرفته شد. از آنجایی که هدف، بررسی جذب مولکول فسفین نه تنها به سطح خارجی بلکه به سطح داخلی نانولوله است از نانولوله‌ای با قطر بالا یعنی نانولوله (10,0) به‌منظور کاهش ممانعت فضایی هنگام جذب به درون نانولوله استفاده شد. در این تحقیق ابتدا نانولوله‌ها به‌طور کامل بهینه شدند. سپس مولکول



شکل 2. ساختار بهینه شده نانولوله‌های سیلیکون کاربید بعد از جذب فسفین از دو سر فسفر و هیدروژن به اتم‌های Si و C الف: ساختار 1-Si، ب: 2-Si، ج: 1-C، د: 2-C.

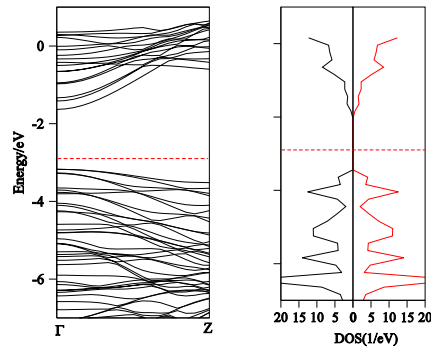
شکل 2 ساختار نواری و چگالی حالت‌های (DOS) نانولوله (10.0) را قبل و بعد از جذب PH_3 به نانولوله سیلیکون کاربید نشان می‌دهد. خط چین قرمز نشان دهنده تراز فرمی است. در این تحقیق قطبش پذیری نیز قبل و بعد از جذب فسفین بررسی شد خطوط مشکی و قرمز متناظر با دو اسپین مختلف هستند. نتایج نشان می‌دهد که نانولوله سیلیکون کاربیدی یک نیم‌رسانا با انرژی شکاف نواری حدود $1/53\text{eV}$ و بدون قطبش پذیری است که در توافق خوبی با نتایج به دست آمده از قبل است [45].

جدول 1. نزدیکترین فاصله بین فسفین و نانولوله (D) بعد از بهینه سازی (همراه با نزدیکترین اتم‌ها)، طول پیوند C-C، انرژی جذب (E(ads)) و انرژی شکاف نواری (E(g)) قبل و بعد از جذب فسفین از دو جهت P و H به سطح خارجی و درون (in) نانولوله SiC.

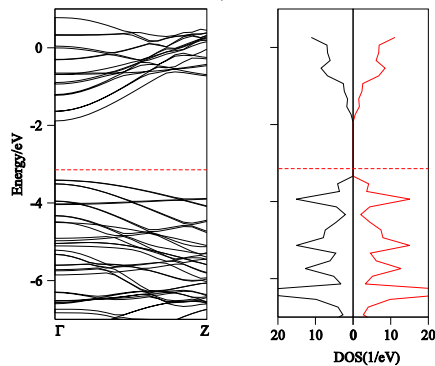
هر ابر سلول قرار گرفت و ساختارها دوباره بهینه شدند. از نام‌های اختصاری 1-Si و 2-Si برای نشان دادن جذب به اتم Si نانولوله به ترتیب از جهت اتم P و اتم H استفاده شده است. همچنین علامت‌های 1-C و 2-C برای جذب به اتم‌های کربن سطح نانولوله به کار رفته است. از علامت in در انتهای این اسامی برای نشان دادن جذب به درون نانولوله استفاده شده است.

جذب فسفین به سطح خارجی نانولوله سیلیکون کاربید

ساختار بهینه شده نانولوله‌ها بعد از جذب فسفین از دو جهت اتم فسفر و هیدروژن به مکان‌های مختلف در سطح نانولوله در شکل 2 نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این ساختارها نشان می‌دهد که تغییر چندانی در این طول پیوندها بعد از جذب فسفین به اتم سیلیکون از دو جهت فسفر و هیدروژن به درون و بیرون نانولوله مشاهده نمی‌شود. کمترین فاصله بین فسفین و نانولوله همراه با نزدیکترین اتم‌ها در جدول 1 نشان داده شده است. هنگام جذب به سطح خارجی نانولوله کمترین فاصله مربوط به حالتی است که جذب از سمت هیدروژن به اتم سیلیسیوم انجام می‌شود که دلیل آن کوچک بودن شعاع اتمی هیدروژن نسبت به فسفر است. همچنین مشاهده می‌شود که در مواردی که فسفین ابتدا نزدیک به اتم کربن روی سطح نانولوله قرار می‌گیرد، بعد از بهینه‌سازی به سمت اتم‌های سیلیسیوم هدایت می‌شود. نتایج مربوط به انرژی‌های جذب در جدول 1 داده شده‌اند. این نتایج نشان می‌دهد که جذب به سطح خارجی نانولوله از سمت P مطلوبتر از جذب از سمت H است. زیرا انرژی جذب منفی‌تری دارد. انرژی‌های جذب به دست آمده مشابه با انرژی‌های جذب به دست آمده در نانولوله ZnS است [39]. اما نانولوله سیلیکون کاربید دارای این مزیت است که می‌تواند در سیستم‌های زیستی نیز عمل نماید.



(ب)

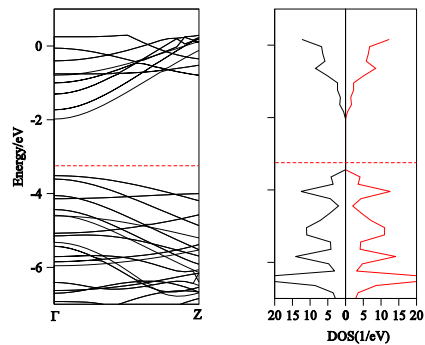


(ج)

شکل 3. ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله سیلیکون کاربردی (10,0) الف: قبل از جذب فسفین. ب: بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح خارجی (ساختار 1-Si). ج: بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح خارجی (ساختار 2-Si). خطوط مشکی و قرمز متناظر با دو اسپین مختلف هستند.

ساختار	D/Å	Si1-C2 (Å)	Si1-C4 (Å)	E(ads)/eV	E(g)/eV
SiCNT		1.78	1.82		1.53
1-Si	2.51	1.78	1.84	-0.516	1.54
2-Si	2.28	1.78	1.82	-0.242	1.52
1-C	2.80	1.78	1.85	-0.647	1.56
2-C	2.63	1.78	1.82	-0.267	1.53

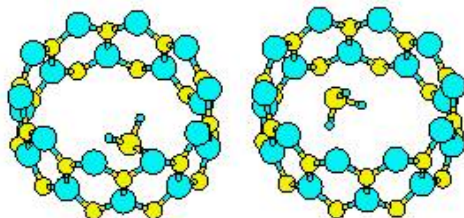
اما جذب از سمت هیدروژن تغییر چندانی را در ساختار نواری به وجود نمی‌آورد. نمودارهای به دست آمده برای جذب به اتم کربن مشابه با نمودارهای رسم شده برای جذب به اتم سیلیسیوم است، زیرا بعد از بهینه‌سازی فسفین به اتم سیلیسیوم جذب می‌شود. در ادامه به منظور بررسی جزئی برهم‌کنش‌ها، چگالی حالت‌های جزئی بررسی شد. سمت راست و چپ هر نمودار در شکل 3 نشان دهنده چگالی جزئی اسپین‌های مختلف در راست و چپ هر نمودار داده شده‌اند نتایج نشان می‌دهد که اوربیتال‌های p اتم‌های Si و C در نانولوله SiC به خوبی با یکدیگر همپوشانی کرده‌اند.



(د)

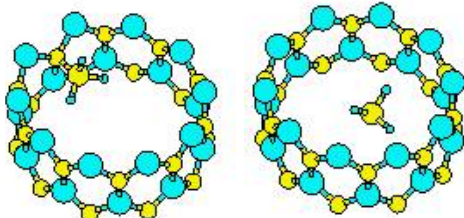
همان‌طور که از شکل 1 مشاهده می‌شود، اضافه کردن فسفین از سمت P باعث کاهش همترازی در سطوح ظرفیت و هدایت می‌شود و شکاف نواری به میزان جزئی افزایش می‌یابد. اوربیتال‌های سیلیسیوم چگالی بیشتری را در نوار هدایت نزدیک تراز فرمی دارند در حالی که اوربیتال‌های 2p اتم کربن بیشتر نزدیک تراز فرمی در نوار ظرفیت قرار گرفته‌اند. با اضافه شدن فسفین از سمت فسفر به اتم‌های سیلیسیوم در ساختار 1-Si چگالی حالت‌ها در ناحیه ظرفیت به سمت پایین شیف‌ت می‌کند و باعث جابجایی ترازها و به هم ریختن همترازی می‌شود. به هر حال همپوشانی اوربیتال‌های P

نانولوله و هیبریداسیون بیشتر اتم‌های کربن و سیلیسیوم نسبت داد.



(ب)

(الف)



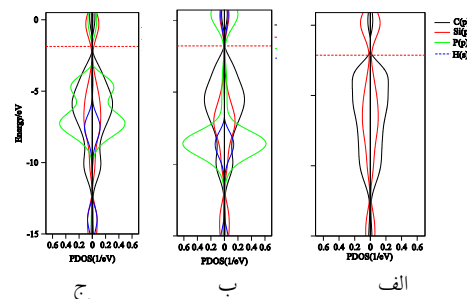
(د)

(ج)

شکل 5. ساختار بهینه شده نانولوله‌های سیلیکون کاربرد بعد از جذب فسفین از دو سر فسفر و هیدروژن به اتم‌های C و Si در درون نانولوله الف: ساختار 1-si-in، ب: 2-si-in، ج: 1-c-in، د: 2-c-in.

نتایج مربوط به ساختار نواری و چگالی حالت‌ها در شکل 6 نشان داده شده‌اند که این نتایج هم نشان می‌دهند که تغییر چندانی در ساختار نواری و چگالی حالت‌ها بعد از جذب فسفین در درون نانولوله مشاهده نمی‌شود. فقط همترازی سطوح در نواری هدایت و ظرفیت دور از تراز فرمی بعد از جذب فسفین به هم ریخته است که تأثیر چندانی روی خواص الکترونیکی ندارد و شکاف نواری به میزان جزئی کاهش می‌یابد. بنابراین گرچه این نانولوله قادر به جذب فسفین است، خواص الکترونیکی آن بعد از جذب تغییر نمی‌کند.

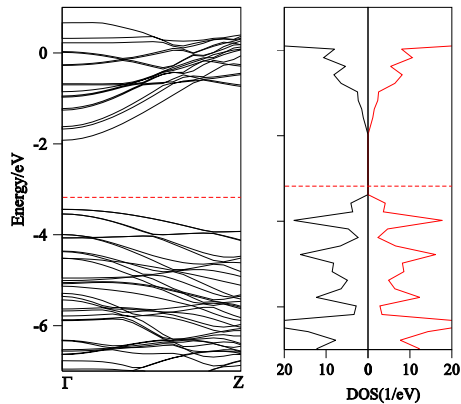
اتم فسفر با سیلیسیوم و کربن در تراز فرمی بسیار ناچیز است که منجر به تشکیل پیوند شیمیایی در آنها نمی‌گردد. چگالی حالت‌ها در نواری ظرفیت کمی به سمت بالا جابه‌جا می‌شود و همین عامل باعث افزایش جزئی شکاف نواری می‌شود. همان‌طور که از شکل 4 ج مشاهده می‌شود، اضافه کردن فسفین از سمت هیدروژن تأثیر چندانی بر روی ترازهای ظرفیت و هدایت در نزدیکی تراز فرمی ندارد.



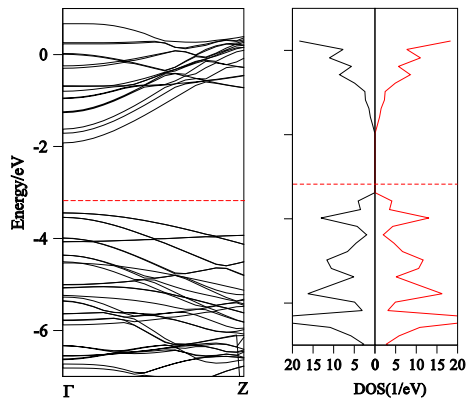
شکل 4. چگالی حالت‌های جزئی نانولوله سیلیکون کاربردی (100) الف: قبل از جذب فسفین، ب: بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح خارجی (ساختار 1-si)، ج: بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح خارجی (ساختار 2-si). خطوط سمت چپ و راست نشان دهنده اسپین‌های مختلف هستند.

جذب فسفین به سطح درونی نانولوله سیلیکون کاربرد

شکل 5 ساختار بهینه شده نانولوله سیلیکون کاربرد را بعد از جذب فسفین به درون نانولوله نشان می‌دهد. نتایج ساختاری نیز در جدول 3 نشان داده شده‌اند. این نتایج نشان می‌دهند که ساختار نانولوله بعد از جذب فسفین تغییر چندانی نمی‌کند. انرژی‌های جذب حدود -0.4 eV است که نشان دهنده گرمای بودن و مطلوب بودن جذب به درون نانولوله است. همچنین مشاهده می‌شود که جذب به اتم‌های کربن درون نانولوله به اندازه جذب به اتم‌های سیلیسیوم مطلوب است که این پدیده را می‌توان به انحای درون



الف

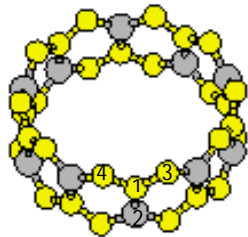


ب

شکل 6. ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله سیلیکون کاربرد (10,0) بعد از جذب فسفین به درون نانولوله الف: ساختار 1-si-in ب: ساختار 2-si-in، خطوط مشکی و قرمز متناظر با دو اسپین مختلف هستند.

جذب فسفین به سطح خارجی نانولوله BC₃

ساختارهای بهینه شده نانولوله BC₃ بعد از جذب فسفین برای تمام ساختارها در شکل 8 نشان داده شده است. همچنین نتایج ساختاری در جدول 3 آورده شده‌اند.

شکل 7. ساختار بهینه شده نانولوله BC₃

جدول 2. نزدیکترین فاصله بین فسفین (D) و نانولوله بعد از بهینه سازی (همراه با نزدیکترین اتم‌ها)، طول پیوند C-C، انرژی جذب (E(ads)) و انرژی شکاف نواری (E(g)) قبل و بعد از جذب فسفین از دو جهت P و H به سطح درونی (in) نانولوله SiC.

	D/Å	Si1-C2 (Å)	Si1-C4 (Å)	E(ads)/eV	E(g)/eV
SiCN T		1.78	1.82		1.53
1-Si-in P-Si	3.22	1.78	1.82	-0.491	1.52
2-Si-in H-Si	2.53	1.78	1.82	-0.417	1.52
1-C-in P-C	1.77	1.78	1.825	-0.647	-
2-C-in H-C	2.65	1.78	1.82	-0.411	1.53

جذب فسفین به نانولوله BC₃

در ادامه به منظور یافتن نانولوله‌ای که خواص جذبی و حساسیت بهتری نسبت به نانولوله سیلیکون کاربرد داشته باشد، مولکول فسفین به موقعیت‌های مختلف نانولوله BC₃ اضافه شد. برای نشان دادن موقعیت‌های مختلف از علامت گذاری مشابه نانولوله سیلیکون کاربرد استفاده گردید. از علامت‌های 1-B و 2-B برای جذب فسفین از سمت فسفر و هیدروژن به اتم بور نانولوله به ترتیب استفاده شده است. همچنین علامت‌های 1-C و 2-C نیز برای جذب به اتم کربن نانولوله از سمت فسفر و هیدروژن به کار رفته است. از نشانه in در انتهای هر یک از این علامت‌ها برای نشان دادن جذب به درون نانولوله استفاده شده است. شکل ساختار بهینه شده نانولوله BC₃ را همراه با شماره اتم‌ها نشان می‌دهد. طول پیوند B1-C2 حدود 1/50Å و طول پیوند B1-C3 حدود 1/53Å است و طول پیوند C-C برابر با 1/40 Å است که مشابه با نتایج به دست آمده از مقالات گذشته است [31,32,46].

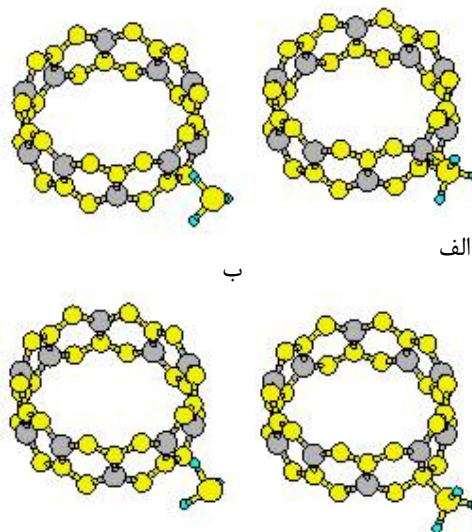
بنابراین، این نانولوله توانایی بالایی در جذب مولکول فسفین دارد و می‌تواند در سیستم‌های بیولوژیکی به‌منظور جذب این گاز سمی و خطرناک به‌کار رود.

جدول 3. نزدیکترین فاصله بین فسفین و نانولوله (به‌همراه نام اتم‌ها) BC_3 بعد از بهینه‌سازی، طول پیوند C-C، انرژی جذب $(E(ads))$ و گاف نواری $(E(g))$ قبل و بعد از جذب فسفین از دو جهت P و H به سطح خارجی نانولوله.

ساختار	D/Å	B1-C2/Å	B1-C4/Å	E(ads)/eV	E(g)/eV
BC ₃ CNT		1.52	1.50		0.686
1-B	1.90	1.57	1.53	-1.154	0.032
2-B	1.94	1.53	1.51	-0.346	0.725
1-C	1.78	1.51	1.55	-0.320	-
2-C	2.08	1.52	1.51	-0.350	0.689

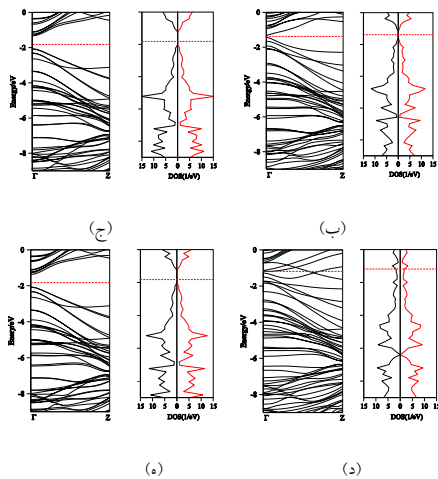
به‌منظور بررسی بیشتر چگونگی جذب فسفین به نانولوله، نتایج مربوط به ساختار نواری و چگالی حالت‌ها در شکل 9 نشان داده شده‌اند. خطوط مشکی و قرمز رنگ نشان دهنده اسپین‌های مختلف هستند. نتایج نشان می‌دهد که نانولوله BC_3 یک نیم‌رسانا با انرژی شکاف نواری کم است 0.686 eV است که مشابه نتایج به‌دست آمده در مقالات گذشته است [46]. همچنین مشاهده می‌شود که چگالی‌های اسپین بالا و پایین بر هم منطبق هستند بنابراین قطبش‌پذیری این نانولوله برابر با صفر است. بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح خارجی نانولوله، تغییر زیادی در ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله به‌وجود می‌آید. همان‌طور که در شکل 9 ب و 9 د مشاهده می‌شود، شکاف نواری در ساختارهای 1-B و 1-C یعنی هنگام جذب از سمت فسفین کاهش پیدا کرده و نانولوله نیم‌رسانا خاصیت رسانایی پیدا می‌کند و همین تغییر در هدایت الکتریکی هنگام جذب این گاز منجر به شناسایی آن توسط نانولوله می‌گردد. لیکن تغییر چندانی در ساختار نواری

فاصله کم بین نانولوله و فسفین همراه با انرژی جذب منفی، نشان از جذب شیمیایی فسفین به نانولوله است. همچنین افزایش طول پیوند بعد از جذب فسفین و تغییر ساختار تأیید کننده جذب شیمیایی فسفین به نانولوله BC_3 است.



شکل 8. ساختار بهینه شده نانولوله‌های BC_3 بعد از جذب فسفین از دو سرفسفر و هیدروژن به اتم‌های B و C در درون نانولوله الف: ساختار، 1-B، ب: 2-B، ج: 1-C، د: 2-C.

نتایج نشان می‌دهد که منفی‌ترین انرژی جذب مربوط به حالتی است که اتم فسفر فسفین به اتم بور نانولوله جذب می‌شود که می‌تواند نتیجه هیبریداسیون اوربیتال‌های p نیمه‌پر فسفر و بور باشد. انرژی جذب به‌دست آمده منفی‌تر از انرژی جذب به‌دست آمده برای نانولوله سیلیکون کاربید یا حتی ZnS [39] است. حتی این انرژی جذب منفی‌تر از حالتی است که نانولوله کربنی را با فلزاتی مانند Sc, Ti, V، Cr برای جذب فسفین ناخالص کرده‌اند [41]. انرژی‌های جذب به‌دست آمده منفی‌تر از انرژی جذب فسفین روی نانولوله BN است [40]. حتی ناخالص‌سازی نانولوله با آلومینیوم نتوانسته است منجر به انرژی جذبی منفی‌تر از ساختار 1-B گردد.



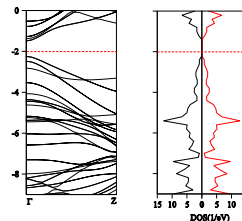
شکل 9. ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله‌ی BC3 (1000) الف: قبل از جذب فسفین، ب: بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح خارجی (ساختار 1-B)، ج: بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح خارجی (ساختار 2-B). د: ساختار 1-C، ه: ساختار 2-C، خطوط مشکی و قرمز متناظر با دو اسپین مختلف هستند...

در ساختار 2-B اوربیتال‌های اتم هیدروژن چگالی کمی را در نزدیکی تراز فرمی دارند و تغییر ناچیزی در چگالی حالت‌های کربن و بور نانولوله مشاهده می‌شود. اما اوربیتال‌های s اتم هیدروژن و اوربیتال‌های p فسفر در نزدیکی تراز فرمی در نوار هدایت با اوربیتال‌های p کربن و بور در نانولوله همپوشانی دارند.

و چگالی حالت‌های ساختار 2-B و 2-C مشاهده نمی‌شود. فقط انرژی شکاف نواری به میزان جزئی افزایش می‌یابد. بنابراین جذب فسفین از طرف اتم فسفر منجر به تغییرات بیشتری در ساختار نواری نانولوله می‌گردد که دلیل آن برهم‌کنش مطلوب‌تر اوربیتال‌های نیمه‌پر اتم فسفر با اوربیتال‌های خالی کربن و بور است.

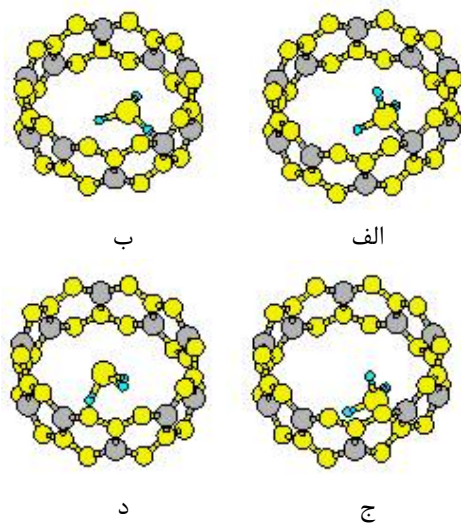
همان‌طور که از شکل 10 الف مشاهده می‌شود که اوربیتال‌های p اتم‌های بور و نیتروژن در نانولوله بور نیتريد با هم همپوشانی کرده و شکاف نواری را در تراز فرمی به وجود آورده‌اند. قطبش‌پذیری در تمامی ساختارها بدون تغییر و برابر با صفر باقی می‌ماند.

به‌منظور بررسی دقیق‌تر برهم‌کنش بین اوربیتال‌ها چگالی حالت‌های جزئی بررسی شد. نتایج مربوط به چگالی حالت‌های جزئی در شکل 10 داده شده‌اند. در هر نمودار سمت راست و چپ اسپین‌های مختلف را نشان می‌دهند. خطوط فرمی با خط چین قرمز مشخص شده‌اند. بعد از جذب فسفین از سمت کربن چگالی اوربیتال‌های p اتم کربن در تراز فرمی افزایش می‌یابد. همچنین اوربیتال‌های p اتم بور همپوشانی خوبی با اوربیتال‌های p اتم فسفر دارند که این نشان دهنده جذب شیمیایی فسفر روی نانولوله است و منجر به پیوند شیمیایی بین این دو ترکیب می‌شود



(الف)

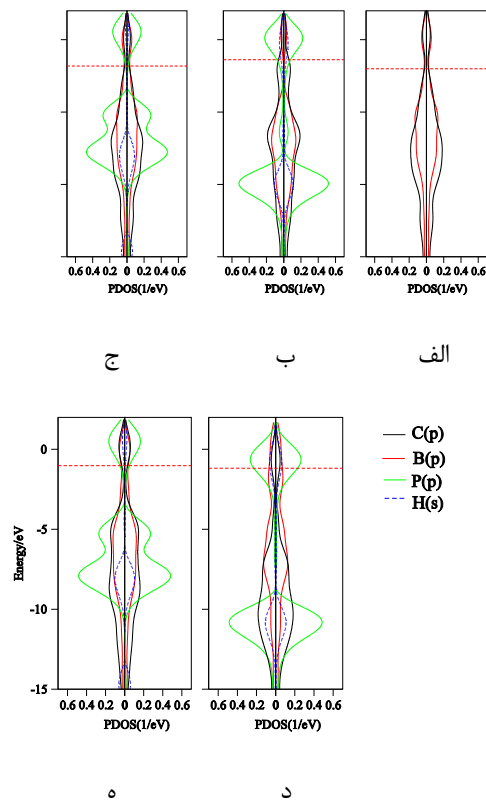
می‌کنیم. فسفین از دو جهت فسفر و هیدروژن به اتم‌های کربن و بور نانولوله اضافه می‌شود. برای مشخص کردن ساختارها علامت in به همان نشانه‌های به‌کار رفته برای جذب به سطح نانولوله اضافه شد. ساختارهای بهینه شده در شکل 11 نشان داده شده‌اند. بعضی از پارامترهای ساختاری نظیر طول پیوندها و کمترین فاصله تا نانولوله همراه با انرژی‌های جذب در جدول 4 نشان داده شده‌اند.



شکل 10. ساختار بهینه شده نانولوله‌های BC_3 بعد از جذب فسفین از دو سر فسفر و هیدروژن به اتم‌های B و C در درون نانولوله الف: ساختار 1-B-in، ب: 2-B-in، ج: 1-C-in، د: 2-C-in.

انرژی‌های جذب منفی نشان دهنده پایداری ساختار و مطلوب بودن جذب به نانولوله هستند. کمترین انرژی جذب مشابه با آنچه که برای جذب به سطح خارجی به‌دست آمد، مربوط به جذب از سمت P به اتم بور نانولوله است. طول پیوند و زوایا هم در این نانولوله دچار تغییر می‌شوند که نشان دهنده جذب شیمیایی فسفین در درون نانولوله است.

در ادامه ساختارهای نواری و چگالی حالت‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. اضافه کردن فسفین به درون نانولوله از سمت فسفین منجر به کاهش شکاف نواری شده است. اما اضافه کردن از سمت هیدروژن شکاف نواری را افزایش داده است.



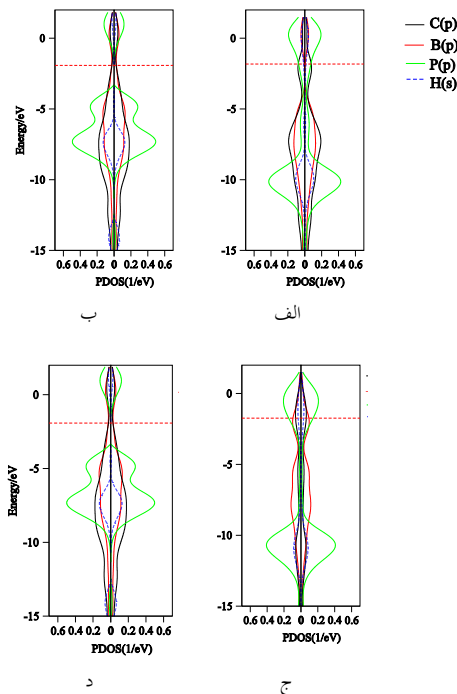
شکل 10. چگالی حالت‌های جزئی نانولوله BC_3 (10,0). الف: قبل از جذب فسفین، ب: بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح خارجی (ساختار 1-B)، ج: بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح خارجی (ساختار 2-B)، د: ساختار 1-C، ه: ساختار 2-C. خطوط سمت چپ و راست نشان دهنده اسپین‌های مختلف هستند.

در ساختار 1-C تراز فرمی به سمت نوار هدایت رفته است و همپوشانی خوبی بین اوربیتال‌های S و P فسفین با اتم‌های کربن و بور مشاهده می‌شود. اوربیتال‌های P اتم‌های بور و کربن در تراز فرمی کاملاً بر هم منطبق هستند و به نظر می‌رسد که همپوشانی یکسانی بین اوربیتال‌های P و S فسفین با هر دو اتم نانولوله وجود دارد.

جذب فسفین به سطح داخلی نانولوله BC_3

در ادامه تغییرات ساختاری و الکترونیکی نانولوله را هنگام وارد شدن فسفین به درون نانولوله بررسی

نواری شده است. همچنین حضور نوارهای مربوط به اتم فسفر در نوار هدایت و همپوشانی آن با اتم‌های بور باعث ایجاد پیوند شیمیایی و کاهش شکاف نواری شده است.



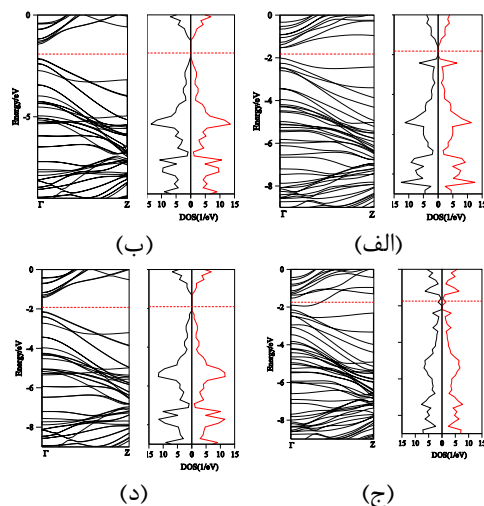
شکل 12. چگالی حالت‌های جزئی نانولوله BC₃ الف: بعد از جذب فسفین به سطح داخلی الف: ساختار 1-B-in، ب: 2-B-in، ج: 1-C-in، د: 2-C-in. خطوط سمت چپ و راست نشان دهنده اسپین‌های مختلف هستند.

اما هنگام جذب از سمت هیدروژن به درون نانولوله چگالی حالت‌های مربوط به اتم‌های فسفر و هیدروژن دور از تراز فرمی قرار دارند و تنها تأثیر آن‌ها کاهش چگالی حالت‌های بور و کربن در تراز فرمی است که در اثر انتقال بار از این اتم‌ها به فسفین به وجود آمده است و باعث افزایش شکاف نواری شده است. در ساختار 1-C-in تراز فرمی نوار هدایت را قطع کرده و باعث تغییر هدایت الکتریکی از نیم‌رسانا به رسانا شده است. همچنین چگالی اتم بور در تراز فرمی افزایش

جدول 4. نزدیکترین فاصله بین فسفین و نانولوله BC₃ بعد از بهینه‌سازی (همراه با نزدیکترین اتم‌ها)، طول پیوند C-C، انرژی جذب (E(ads)) و انرژی شکاف نواری (E(g)) قبل و بعد از جذب فسفین از دو جهت P و H به سطح داخلی نانولوله.

	D/Å	B1-C2 /Å	B1-C4 /Å	E(ads)/eV	E(g)/eV
cnt		1.52	1.50		0.686
1-B-in	1.94	1.55	1.53	-0.738	0.476
2-B-in	1.10	1.42	1.42	-0.511	0.781
1-C-in	1.84	1.52	1.56	-0.0337	-
2-C-in	3.21	1.52	1.50	-0.514	0.700

تراز نیمه‌پر پذیرنده در نوار هدایت هنگام اضافه کردن فسفین به اتم کربن درون نانولوله از سمت فسفر (1-C-in) باعث تبدیل نانولوله به نیم‌رسانای نوع n می‌گردد که نشان دهنده انتقال الکترون از فسفر به نانولوله است.



شکل 11. ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله BC₃ الف: بعد از جذب فسفین به سطح داخلی الف: ساختار 1-B-in، ب: 2-B-in، ج: 1-C-in، د: 2-C-in. خطوط مشکی و قرمز متناظر با دو اسپین مختلف هستند.

نتایج مربوط به چگالی حالت‌های جزئی در شکل 12 نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که در ساختار 1-B-in چگالی حالت‌های کربن نسبت به نانولوله قبل از جذب (شکل 10-الف) افزایش یافته است و حضور نوارهای اتم کربن باعث کاهش شکاف

یافته که نشان دهنده برهم کنش بین فسفین و اتم بور در این ساختار است.

در نهایت این نتایج نشان می‌دهد که نه تنها اتم بور قادر به جذب فسفین به درون نانولوله است بلکه این جذب باعث تغییر در خواص الکترونیکی آن می‌گردد. بنابراین این نانولوله کاندیدای خوبی برای جذب و شناسایی فسفین است.

نتیجه گیری

در این تحقیق خواص ساختاری و الکترونیکی نانولوله‌های $BC_3(10,0)$ و $SiC(10,0)$ به‌عنوان حسگر بیولوژیکی گاز سمی و خطرناک فسفین با استفاده از روش تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج ساختاری و انرژی‌های جذب نشان می‌دهد که نانولوله سیلیکون کاربرد قابل توجهی به جذب فسفین است. بررسی نتایج نشان دهنده این است که جذب فسفین به بیرون نانولوله و از سمت اتم فسفر کربنی مطلوب تر از جذب از سمت هیدروژن است. البته تغییر ناچیز در ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله‌ی کربنی و در نهایت انرژی شکاف نواری بعد از جذب فسفین به سطح و درون نانولوله نشان می‌دهد که جذب فسفین به نانولوله‌ی سیلیکون کاربرد فیزیکی است و خواص الکترونیکی آن بعد از جذب تغییر چندانی نمی‌کند. در ادامه نانولوله BC_3 به‌عنوان حسگر گاز فسفین مورد بررسی قرار گرفت نتایج به‌دست آمده نشان داد که جذب فسفین از سمت اتم فسفر به بیرون این نانولوله دارای انرژی جذب منفی است. همچنین جذب فسفین تغییر زیادی را در ساختار نواری و خواص الکترونیکی نانولوله به‌وجود می‌آورد به‌طوری که در ساختارهای I-C به درون و بیرون نانولوله منجر به تغییر خاصیت الکترونیکی از نیم‌رسانا به فلزی می‌شود. بنابراین این نانولوله نه تنها قادر به جذب فسفین است بلکه می‌تواند به‌عنوان حسگر برای

شناسایی این گاز سمی و کشنده در سیستم‌های زنده باشد.

مرجع‌ها

- [1] F. Shiri, F. Kalantari Fotooh, M.H. Mosslemin, R. Mohebat, H_2S adsorption on pristine and metal-decorated (8, 0) SWCNT: a first principle study, *Journal of molecular modeling*. **27** (2021) 143-150. <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04761-w>
- [2] F. Kalantari Fotooh, M. Nayeri, Methane adsorption on the surface of metal (Fe, Ni, Pd) decorated SWCNT: A density functional theory (DFT) study, *Surface Science*. **713** (2021) 121913-121920. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602821001175>
- [3] C. Guo, J. Ouyang, H. Shin, J. Ding, Z. Li, F. Lapointe, J. Lefebvre, A.J. Kell, P.R.L. Malenfant, Enrichment of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes with Indigo-Fluorene-Based Copolymers and Their Use in Printed Thin-Film Transistors and Carbon Dioxide Gas Sensors, *ACS Sensors*. **5** (2020) 2136-2145. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c00764>
- [4] A. Aghashiri, F.K. Fotooh, S. Hashemian, Density functional calculations of nickel, palladium and cadmium adsorption onto (10,0) single-walled carbon nanotube, *Journal of molecular modeling*. **25** (2019) 185. <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4062-z>
- [5] M. Bezi Javan, dsorption of CO and NO molecules on SiC nanotubes and nanocages: DFT study, *Surface Science*. **635** (2015) 128-142.
- [6] A. Soltani, A.A. Peyghan, Z. Bagheri, H_2O_2 adsorption on the BN and SiC nanotubes: A DFT study, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. **48** (2013) 176-180. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138694771300009X>
- [7] E. Masumian, S.M. Hashemianzadeh, A. Nowroozi, Hydrogen adsorption on SiC

- of crystalline bundles of polygonized single-walled silicon carbide nanotubes, *Journal of Physics: Condensed Matter*. **20** (2008) 465214. <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=46/a=465214>
- [15] F. Cao, X. Xu, W. Ren, C. Zhao, Theoretical Study of O₂ Molecular Adsorption and Dissociation on Silicon Carbide Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C*. **114** (2010) 970-976. <https://doi.org/10.1021/jp910025y>
- [16] G. Mpourmpakis, G.E. Froudakis, G.P. Lithoxoos, Samios J., SiC Nanotubes: A Novel Material for Hydrogen Storage, *Nano Letters*. **6** (2006) 1581-1583. <https://doi.org/10.1021/nl0603911>
- [17] J.-m. Jia, S.-p. Ju, D.-n. Shi, K.-f. Lin, CO adsorption on a zigzag SiC nanotube: effects of concentration density and local torsion on transport, *Journal of Nanoparticle Research*. **15** (2013) 1977.
- [18] R.Q. Wu, M. Yang, Y.H. Lu, Y.P. Feng, Z.G. Huang, Q.Y. Wu., Silicon Carbide Nanotubes As Potential Gas Sensors for CO and HCN Detection, *The Journal of Physical Chemistry C*. **112** (2008) 15985-15988. <https://doi.org/10.1021/jp804727c>
- [19] G. Gao, H.S. Kang, First Principles Study of NO and NNO Chemisorption on Silicon Carbide Nanotubes and Other Nanotubes, *Journal of Chemical Theory and Computation*. **4** (2008) 1690-1697. <https://doi.org/10.1021/ct800273c>
- [20] Z. Mahdavi, M. Haghbayan, Theoretical investigation of pristine and functionalized AlN and SiC single walled nanotubes as an adsorption candidate for methane, *Applied Surface Science*. **263** (2012) 553-562. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212016509>
- [21] M.D. Ganji, N. Seyed-aghaei, M.M. Taghavi, M. Rezvani, F. Kazempour, Ammonia Adsorption on SiC Nanotubes: A Density Functional Theory Investigation, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. **19** (2011) 289-299.
- nanotube under transverse electric field, *Physics Letters A*. **378** (2014) 2549-2552. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960114006707>
- [8] A. Fissel, B. Schröter, W. Richter, Low-temperature growth of SiC thin films on Si and 6H-SiC by solid-source molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters*. **66** (1995) 3182-3184. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.113716>
- [9] M. Andersson, R. Pearce, A. Lloyd Spetz, New generation SiC based field effect transistor gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*. **179** (2013) 95-106. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400512013688>
- [10] M.A. Kazi, K.R. Asok, A hybrid density functional study of zigzag SiC nanotubes, *Nanotechnology*. **18** (2007) 495706. <http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=49/a=495706>
- [11] M. Zhao, Y. Xia, F. Li, R.Q. Zhang, S.T. Lee, Strain energy and electronic structures of silicon carbide nanotubes: Density functional calculations, *Physical Review B*. **71** (2005) 085312. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.085312>
- [12] M. Menon, E. Richter, A. Mavrandonakis, G. Froudakis, A.N. Andriotis, Structure and stability of SiC nanotubes, *Physical Review B*. **69** (2004) 115322. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.115322>
- [13] X.-H. Sun, C.-P. Li, W.-K. Wong, N.-B. Wong, C.-S. Lee, S.-T. Lee, B.-K. Teo, Formation of Silicon Carbide Nanotubes and Nanowires via Reaction of Silicon (from Disproportionation of Silicon Monoxide) with Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*. **124** (2002) 14464-14471. <https://doi.org/10.1021/ja0273997>
- [14] M. Rostam, B. Somayeh, C. Raad, Ab initio density functional theory investigation

- M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, R. Gronsky, Synthesis of $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ nanotubes, *Physical Review B*. **51** (1995) 11229-11232. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.11229>
- [29] A.A. Peyghan, M. Noei, Fluorination of BC₃ nanotubes: DFT studies, *J Mol Model*. **19** (2013) 3941-3946. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1935-4>
- [30] A.A. Peyghan, Bagheri Z., Electronic response of BC₃ nanotube to CS₂ molecules: DFT studies, *Computational and Theoretical Chemistry*. **1008** (2013) 1-7. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X12006470>
- [31] S. Jalili, M. Akhavan, J. Schofield, Electronic and Structural Properties of BC₃ Nanotubes with Defects, *The Journal of Physical Chemistry C*. **116** (2012) 13225-13230. <https://doi.org/10.1021/jp303184q>
- [32] A.R. Moosavi-zare, M. Abdolmaleki, H. Goudarziafshar, H. Soleymanabadi, Adsorption behavior of amphetamine on the inorganic BC₃ nanotube and nanosheet: DFT studies, *Inorganic Chemistry Communications*. **91** (2018) 95-101. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700318301539>
- [33] S.C. Chen, I.Y. Chen, Y.H. Ho, M.F. Lin, Optical properties of BC₃ nanotubes, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. **24** (2006) 46-49. <https://avs.scitation.org/doi/abs/10.1116/1.2138721>
- [34] A. Ahmadi Peyghan, M. Bigdeli Tabar, J. Kakemam, NH₃ on a BC₃ nanotube: Effect of doping and decoration of aluminum, *Journal of molecular modeling*. **19** (2013).
- [35] W. Odling, A Course of Practical Chemistry Arranged for the Use of Medical <https://doi.org/10.1080/15363831003721740>
- [22] J.B.d. Oliveira, R.J. Baierle, R.H. Miwa, Benzene adsorption and the encapsulation processes in SiC nanotubes, *Journal of Applied Physics*. **112** (2012) 023702. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4737135>
- [23] D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped carbon nanotube bundles, *Carbon*. **38** (2000) 2017-2027. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622300000580>
- [24] D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction, *Chemical Physics Letters*. **308** (1999) 337-342. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261499005916>
- [25] G.G. Fuentes, E. Borowiak-Palen, M. Knupfer, T. Pichler, J. Fink, L. Wirtz, A. Rubio, Formation and electronic properties of BC_3 single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes, *Physical Review B* **69** (2004) 245403. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.245403>
- [26] Q. Wang, L.-Q. Chen, J.F. Annett, Stability and charge transfer of C_3B ordered structures, *Physical Review B*. **54** (1996) R2271-R2275. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.R2271>
- [27] E.J. Mele, J.J. Ritsko, Electronic excitations in boron-doped graphite, *Physical Review B*. **24** (1981) 1000-1005. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.24.1000>
- [28] Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N.G. Chopra, X. Blase, Y. Miyamoto, A. Rubio,

- [42] G. Paolo, B. Stefano, B. Nicola, C. Matteo, C. Roberto, C. Carlo, C. Davide, L.C. Guido, C. Matteo, D. Ismaila, C. Andrea Dal, G. Stefano de, F. Stefano, F. Guido, G. Ralph, G. Uwe, G. Christos, K. Anton, L. Michele, M.-S. Layla, M. Nicola, M. Francesco, M. Riccardo, P. Stefano, P. Alfredo, P. Lorenzo, S. Carlo, S. Sandro, S. Gabriele, P.S. Ari, S. Alexander, U. Paolo, M.W. Renata, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*. **21** (2009) 395502. <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502>
- [43] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Physical Review Letters*. **43** (1979) 1494-1497. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
- [44] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B: Condensed Matter*. **45** (1992) 13244-13249. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [45] J.-x. Zhao, Y.-h. Ding, Silicon Carbide Nanotubes Functionalized by Transition Metal Atoms: A Density-Functional Study, *The Journal of Physical Chemistry C*. **112** (2008) 2558-2564. <https://doi.org/10.1021/jp073722m>
- [46] Y. Miyamoto, A. Rubio, S.G. Louie, M.L. Cohen, Electronic properties of tubule forms of hexagonal $\{\mathrm{BC}\}_3$, *Physical Review B*. **50** (1994) 18360-18366. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.18360>
- Students, Longmans, Green and Co., London, 1865.
- [36] S. Singh, J.B. Dilawari, R. Vashist, H.S. Malhotra, B.K. Sharma, Aluminium phosphide ingestion, *British medical journal (Clinical research ed.)*. **290** (1985) 1110-1111. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3921126>
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/PMC1418710/>
- [37] J.E. Amoores, E. Hautala, Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution, *Journal of Applied Toxicology*. **3** (1983) 272-290. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jat.2550030603>
- [38] P. Gholamkhasi, N. Molaei, M. Noei, M. Rashidiani, Phosphine Detection by AlN Nanotube: DFT studies, *Indian Journal of Fundamental and Applied Life Sciences*. **4** (2014) 203-210.
- [39] M.S. Khan, A. Srivastava, R. Chaurasiya, M.S. Khan, P. Dua, NH₃ and PH₃ adsorption through single walled ZnS nanotube: First principle insight, *Chemical Physics Letters*. **636** (2015) 103-109. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261415005515>
- [40] S. Mohajeri, M. Noei, A.A. Salari, Z. Hoseini, N. Ahmadaghaei, N. Molaei, Adsorption of Phosphine on a BN Nanosurface, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. **37** (2018) 39-45. http://www.ijcce.ac.ir/article_26372_07cd9d7cbd9daad90e3022b5882405d9.pdf
- [41] P. Buasaeng, W. Rakrai, B. Wannoo, C. Tabtimsai, DFT investigation of NH₃, PH₃, and AsH₃ adsorptions on Sc-, Ti-, V-, and Cr-doped single-walled carbon nanotubes, *Applied Surface Science*. **400** (2017) 506-514. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216329464>