



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Fosfor tabanlı katkılanmış nanoyapılarla nematik sıvı kristallerin dielektrik davranışının incelenmesi: deneysel ve dft tabanlı bir çalışma

Investigation of the dielectric behavior of nematic liquid crystals doped with phosphorus-based nanostructures: an experimental and dft-based study

Yazar(lar) (Author(s)): Mouna EL ABBOUBI¹, Doğan Burak AYDIN², Mehmet ERDEM³, Gülcan AYDIN⁴, Mahpeyker KOCAKOÇ TOPRAKOĞLU⁵, Idris CANDAN⁶, Sait Eren SAN⁷

ORCID¹: 0000-0001-5745-0633

ORCID²: 0000-0003-0563-9439

ORCID³: 0000-0002-7827-0030

ORCID⁴: 0000-0003-4627-961X

ORCID⁵: 0000-0001-7966-1482

ORCID⁶: 0000-0002-9950-713X

ORCID⁷: 0000-0001-5042-4555

To cite to this article: El Abboubi M., Aydın D. B., Erdem M., Aydın G., Kocakoç Toprakoğlu M., Candan I., San S. E., "Fosfor tabanlı katkılanmış nanoyapılarla nematik sıvı kristallerin dielektrik davranışının incelenmesi: deneysel ve DFT tabanlı bir çalışma", *Journal of Polytechnic*, 29(4):290459:1-10 (2026).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: El Abboubi M., Aydın D. B., Erdem M., Aydın G., Kocakoç Toprakoğlu M., Candan I., San S. E., "Fosfor tabanlı katkılanmış nanoyapılarla nematik sıvı kristallerin dielektrik davranışının incelenmesi: deneysel ve DFT tabanlı bir çalışma", *Politeknik Dergisi*, 29(4):290459:1-10 (2026).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1830467

Fosfor Tabanlı Katkılanmış Nanoyapılarla Nematik Sıvı Kristallerin Dielektrik Davranışının İncelenmesi: Deneysel ve DFT Tabanlı Bir Çalışma

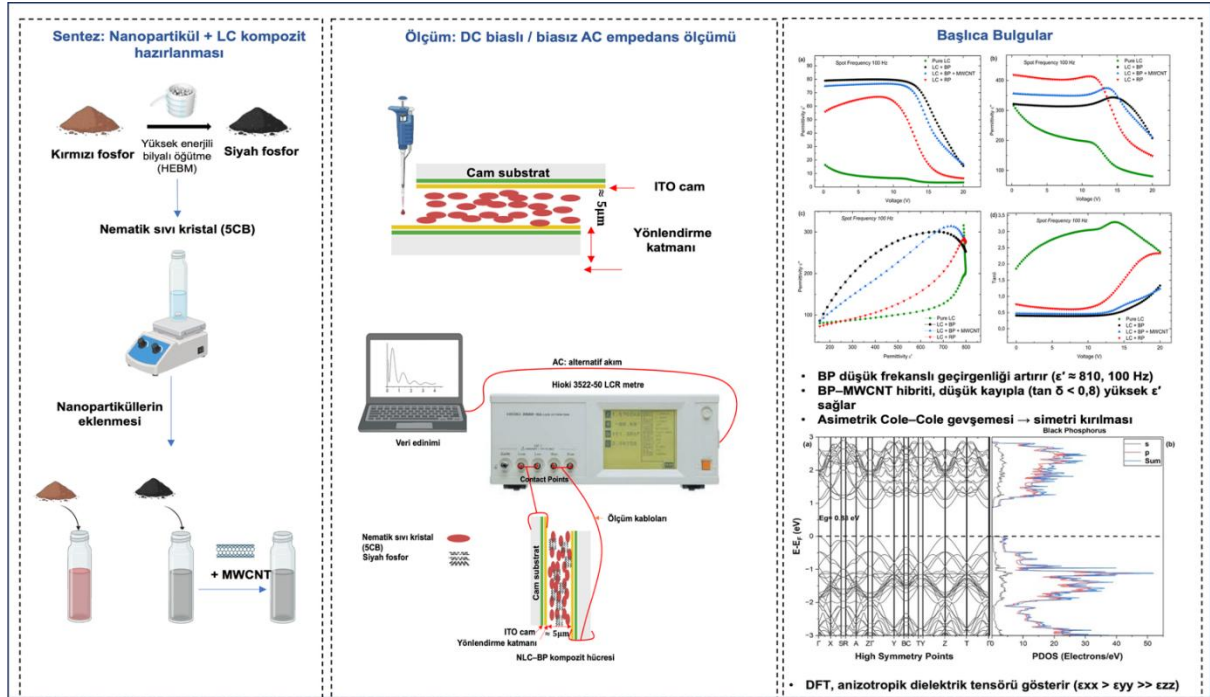
Investigation of the Dielectric Behavior of Nematic Liquid Crystals Doped with Phosphorus-Based Nanostructures: An Experimental and DFT-Based Study

Önemli Noktalar (Highlights)

- ❖ Fosfor tabanlı nanoyapılar, nematik sıvı kristaller için yeni katkı maddeleri olarak sunulmaktadır.
- ❖ Kristal siyah fosfor, güçlü Maxwell–Wagner–Sillars arayüzey polarizasyonunu yönlendirir.
- ❖ Bir BP–MWCNT hibriti, minimum enerji kaybı ile yüksek dielektrik dayanım sağlar.
- ❖ BP katkısı, akıral nematiklerin dielektrik yanıtında ayna simetrisi kırılmasına neden olur.
- ❖ Sonuçlar, yeniden yapılandırılabilir yumuşak malzeme elektroniği için ayarlanabilir arayüzey anizotropisini ortaya koymaktadır

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Fosfor tabanlı nanoyapılar (BP, RP, BP–MWCNT) nematik sıvı kristal 5CB içinde dağıtılmış, geniş bant dielektrik spektroskopisi ve DFT hesaplamaları ile dielektrik davranışları incelenmiştir. BP katkısı güçlü arayüzey polarizasyonu ve simetri kırılması sağlarken, BP–MWCNT hibriti yüksek geçirgenlik ile düşük kaybı birleştirmektedir. / Phosphorus-based nanostructures (BP, RP, BP–MWCNT) are dispersed in nematic liquid crystal 5CB, and their dielectric behavior is investigated by broadband dielectric spectroscopy and DFT calculations. BP doping induces strong interfacial polarization and symmetry breaking, while the BP–MWCNT hybrid combines high permittivity with low loss.



Şekil. Grafik özet: Sentez, ölçüm düzeneği ve başlıca bulguların şematik gösterimi. / Figure. Graphical abstract: Schematic illustration of synthesis, measurement setup, and key findings

Amaç (Aim)

Bu çalışmanın amacı, kristal siyah fosfor (BP), amorf kırmızı fosfor (RP) ve BP–çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) hibrit nanoyapılarının nematik sıvı kristal 5CB'nin dielektrik özelliklerine etkilerini deneysel ve teorik

olarak araştırmak ve arayüzey polarizasyon mekanizmalarını ortaya koymaktır. / The aim of this study is to experimentally and theoretically investigate the effects of crystalline black phosphorus (BP), amorphous red phosphorus (RP), and BP–multi-walled carbon nanotube (MWCNT) hybrid nanostructures on the dielectric properties of nematic liquid crystal 5CB and to elucidate the interfacial polarization mechanisms.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

BP, yüksek enerjili bilyalı öğütme (HEBM) ile RP'den sentezlenmiş; BP, RP ve BP–MWCNT nanokatırları ağırlıkça %1 oranında nematik 5CB içinde ultrasonik karıştırma ile dağıtılmıştır. Kompozitler, ITO kaplı cam hücrelere doldurulmuş ve geniş bant dielektrik spektroskopisi (20 Hz–1 MHz) ile 0,5 Vrms AC sinyal ve ± 20 V DC bias altında ölçülmüştür. Gevşeme süreçleri Cole–Cole modeli ile analiz edilmiş, BP–5CB arayüzünün elektronik yapısı ise DFT hesaplamaları (Quantum ESPRESSO, PBE fonksiyoneli, DFPT) ile incelenmiştir. / BP was synthesized from RP by high-energy ball milling (HEBM); BP, RP, and BP–MWCNT nanofillers (1 wt%) were dispersed in nematic 5CB by ultrasonic mixing. Composites were filled into ITO-coated glass cells and measured by broadband dielectric spectroscopy (20 Hz–1 MHz) with 0.5 Vrms AC signal and ± 20 V DC bias. Relaxation processes were analyzed using the Cole–Cole model, and the electronic structure of the BP–5CB interface was investigated by DFT calculations (Quantum ESPRESSO, PBE functional, DFPT).

Özgünlük (Originality)

Bu çalışma, fosfor tabanlı nanoyapıların (BP, RP ve özellikle BP–MWCNT hibriti) nematik sıvı kristallerdeki dielektrik davranışını ilk kez deneysel dielektrik spektroskopi ve ilk-ilkeler DFT hesaplamalarını birleştirerek kapsamlı şekilde ortaya koymaktadır. Ayrıca, BP katkısının akiral nematik fazda dielektrik ayna simetrisi kırılmasına yol açtığı ilk defa gösterilmiştir. / This study is the first to comprehensively reveal the dielectric behavior of phosphorus-based nanostructures (BP, RP, and especially the BP–MWCNT hybrid) in nematic liquid crystals by combining experimental dielectric spectroscopy and first-principles DFT calculations. Furthermore, it demonstrates for the first time that BP doping induces dielectric mirror-symmetry breaking in an achiral nematic phase.

Bulgular (Findings)

BP katkısı, Maxwell–Wagner–Sillars arayüzey polarizasyonu sayesinde düşük frekansta (100 Hz) $\epsilon' \approx 810$ gibi yüksek bir dielektrik geçirgenlik sağlamıştır. BP–MWCNT hibriti, yüksek ϵ' (≈ 620) ile düşük dielektrik kaybı ($\tan \delta < 0,8$) arasında denge sunarken, RP katkısı sınırlı iyileşme ve yüksek kayıp göstermiştir. Cole–Cole analizleri, BP içeren sistemlerde asimetric, non-Debye gevşeme ve dielektrik simetri kırılması ortaya koymuştur. DFT hesaplamaları, BP'nin anizotropik dielektrik tensörünü ($\epsilon_{xx}=3,20$, $\epsilon_{yy}=2,53$, $\epsilon_{zz}=1,13$) ve BP–5CB adsorpsiyon enerjisini ($-2,98$ eV) vererek güçlü arayüzey etkileşimini doğrulamıştır. / BP doping yielded a high dielectric permittivity $\epsilon' \approx 810$ at low frequency (100 Hz) due to Maxwell–Wagner–Sillars interfacial polarization. The BP–MWCNT hybrid provided a balance between high ϵ' (≈ 620) and low dielectric loss ($\tan \delta < 0,8$), while RP doping showed limited improvement and high loss. Cole–Cole analyses revealed asymmetric, non-Debye relaxation and dielectric symmetry breaking in BP-containing systems. DFT calculations confirmed the anisotropic dielectric tensor of BP ($\epsilon_{xx}=3.20$, $\epsilon_{yy}=2.53$, $\epsilon_{zz}=1.13$) and a BP–5CB adsorption energy of -2.98 eV, indicating strong interfacial interaction.

Sonuç (Conclusion)

Fosfor tabanlı nanokatıklar, özellikle kristal BP ve BP–MWCNT hibriti, nematik sıvı kristallerde arayüzey polarizasyonunu ve dielektrik anizotropiyi ayarlamak için etkili bir strateji sunmaktadır. BP–MWCNT hibriti, yüksek geçirgenlik ve düşük kayıp gerektiren uygulamalar için ümit vaat etmektedir. DFT destekli deneysel bulgular, bu malzemelerin yeniden yapılandırılabilir yumuşak elektronik ve elektro-optik cihazlarda kullanılabileceğini göstermektedir. / Phosphorus-based nanofillers, especially crystalline BP and the BP–MWCNT hybrid, offer an effective strategy for tuning interfacial polarization and dielectric anisotropy in nematic liquid crystals. The BP–MWCNT hybrid is promising for applications requiring high permittivity and low loss. The DFT-supported experimental findings demonstrate that these materials can be used in reconfigurable soft electronics and electro-optic devices.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Fosfor Tabanlı Katkılanmış Nanoyapılarla Nematik Sıvı Kristallerin Dielektrik Davranışının İncelenmesi: Deneysel ve DFT Tabanlı Bir Çalışma

Araştırma Makalesi / Research Article

Mouna EL ABBOUBI^{1*}, Doğan Burak AYDIN¹, Mehmet ERDEM², Gülcan AYDIN¹, Mahpeyker KOCAKOÇ TOPRAKOĞLU³, İdris CANDAN¹, Sait Eren SAN¹

¹ Kocaeli Üniversitesi, Fizik Bölümü, 41001 Kocaeli, Türkiye

² Gebze Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, 41400 Gebze, Kocaeli, Türkiye

³ Çukurova Üniversitesi, Bilgisayar Teknolojileri Bölümü, 01130 Adana, Türkiye

(Geliş/Received : 26.11.2025 ; Kabul/Accepted : 28.01.2026 ; Yayınlanma/Publication : 13.08.2026)

ÖZ

Nanoskopik dolgular içeren nematik sıvı kristaller, arayüzey polarizasyonunu ve yük dinamiklerini düzenlemek için çok yönlü bir platform sunmaktadır. Bu çalışmada, kristal yapılı siyah fosfor (Black Phosphorus, BP), amorf kırmızı fosfor (Red Phosphorus, RP) ve BP–çok duvarlı karbon nanotüp (BP–MWCNT) gibi hibrit ve fosfor temelli nanoyapıların nematik 5CB’nin (4-siyano-4’-pentilbifenil) dielektrik özellikleri üzerindeki etkileri, geniş bant dielektrik spektroskopisi ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarıyla incelenmiştir. BP, tabakalı ve belirgin anizotropik elektronik yapısından kaynaklanan Maxwell–Wagner–Sillars arayüzey polarizasyonu sayesinde düşük frekanslarda en belirgin dielektrik geçirgenliği artışı göstermektedir. Kristal düzeni bulunmayan RP ise sınırlı bir dielektrik geçirgenliği iyileşmesi sağlamakta ve buna yüksek dielektrik kayıplar eşlik etmektedir. BP–MWCNT hibriti, işbirlikçi dipol oluşumu ve yük dengeleme etkileşimleri sayesinde yükselmiş ϵ' değerini düşük dielektrik kayıpla birleştirerek daha dengeli bir dielektrik yanıt sunmaktadır. DFT hesaplamaları, BP’nin belirgin bir dielektrik anizotropiye ($\epsilon_{xx} > \epsilon_{yy} \gg \epsilon_{zz}$) sahip olduğunu ve yaklaşık $-2,98$ eV düzeyindeki BP–5CB adsorpsiyon enerjisinin güçlü arayüzey elektronik etkileşimler yoluyla kararlı arayüzey dipollerinin oluşumunu desteklediğini göstermektedir. DC alan altında BP katkılı kompozitlerde gözlenen asimetrik gevşeme davranışı, arayüzey anizotropisi kaynaklı yerleşmiş simetri kırılmasına işaret etmektedir. Bu sonuçlar, fosfor bazlı nanodolguların nematik sıvı kristallerde dielektrik yanıtın etkin biçimde mühendisliğinde güçlü bir yaklaşım sunduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Nematik sıvı kristaller, siyah fosfor, arayüzey polarizasyonu, dielektrik gevşeme, DFT hesaplamaları.

Investigation of the Dielectric Behavior of Nematic Liquid Crystals Doped with Phosphorus-Based Nanostructures: An Experimental and DFT-Based Study

ABSTRACT

Nematic liquid crystals containing nanoscopic fillers provide a versatile platform for regulating interfacial polarization and charge dynamics. In this study, the effects of crystalline black phosphorus (BP), amorphous red phosphorus (RP), and BP–multi-walled carbon nanotube (BP–MWCNT) hybrid nanostructures on the dielectric properties of nematic 5CB (4-cyano-4’-pentylbiphenyl) are investigated using broadband dielectric spectroscopy and density functional theory (DFT) calculations. BP exhibits pronounced low-frequency permittivity enhancement due to Maxwell–Wagner–Sillars interfacial polarization arising from its layered and anisotropic electronic structure, while RP provides limited improvement accompanied by increased dielectric losses. The BP–MWCNT hybrid combines elevated ϵ' values with reduced dielectric loss through cooperative dipole formation and charge-balancing interactions, yielding a balanced dielectric response. DFT calculations reveal that BP possesses a pronounced dielectric anisotropy ($\epsilon_{xx} > \epsilon_{yy} \gg \epsilon_{zz}$) and that the BP–5CB adsorption energy of approximately -2.98 eV supports the formation of stable interfacial dipoles through strong interfacial electronic coupling. Under an applied DC field, BP-doped composites exhibit asymmetric relaxation behavior, indicating localized symmetry breaking driven by interfacial anisotropy within the nematic phase. These findings demonstrate that phosphorus-based nanofillers offer a powerful engineering strategy for tuning interfacial polarization, dielectric symmetry, and field-responsive behavior in nematic liquid crystals.

Keywords: Nematic liquid crystals, black phosphorus, interfacial polarization, dielectric relaxation, DFT calculations.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nematik sıvı kristaller (NLC’ler), moleküllerin yönelimsel düzenlenmesi sayesinde belirgin elektriksel ve optik anizotropi sergileyen yumuşak malzemelerdir.

Bu moleküllerin dipolar ve kuadrupolar momentleri dış elektrik alanlarıyla etkin bir şekilde etkileşime girer ve böylece dielektrik geçirgenlik, polarizasyon ve kırılma indisi gibi özelliklerin ayarlanmasına olanak tanır. Bu özellikler elektro-optik ve yeniden yapılandırılabilir

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : mouna.elabboubi@kocaeli.edu.tr

fotonik teknolojiler için kritik öneme sahiptir [1,2]. Ancak düşük frekans rejiminde dielektrik yanıt çoğunlukla elektrotlarda biriken iyonik safsızlıklar tarafından kontrol edilir; bu da uzay yükü polarizasyonuna yol açarak özgün dipolar gevşemenin üzerini maskeler ve aygıt kararlılığını sınırlar [3,4].

Nanoyapılar ile NLC'lerin katılanması, yerel elektrik alanı dağılımlarını yeniden şekillendirmek ve yeni polarizasyon kanalları oluşturmak için güçlü bir yaklaşım sunar. Nanoskopik katkılar, iletkenlik ve dielektrik geçirgenlikte kontrastlar oluşturarak Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) arayüzey polarizasyonunu etkinleştirir ve hareketli iyonları kısmen perdeleyebilir. Oksit nanoparçacıklar, grafen türevi kuantum noktacıları (quantum dots) ve benzeri nanomalzemelerin bu tür arayüzey etkileri sayesinde dielektrik dayanımı artırdığı gösterilmiştir [5,6]. “Çok duvarlı karbon nanotüpler (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNT'ler), uzamış π -elektron ağı yapıları sayesinde hizalanma, elastik modifikasyon ve iyon tutma gibi ek işlevsel avantajlar sağlamaktadır [7-12]. Bununla birlikte, CNT'ler genellikle yalnızca sınırlı bir ϵ' iyileşmesi sağlar; çünkü katkılarının büyük bölümü, güçlü bir içsel polarizabiliteden ziyade geometrik etkilerden kaynaklanır.

CNT'lerin elektronik ve yapısal anizotropiye sahip iki boyutlu (2B) malzemelerle birleştirilmesi durumunda çok daha güçlü bir iyileşme elde edilebilir. Bu tür hibrit yapılar, nematik faz içinde birden fazla gevşeme yolunun ortaya çıkmasına neden olur [13]. İki boyutlu yarı iletkenler arasında siyah fosfor (BP) özellikle dikkat çekicidir; katlanmış (puckered) kafes yapısı belirgin şekilde anizotropik bir dielektrik tensörü, yüksek taşıyıcı hareketliliği ve ayarlanabilir bir doğrudan bant aralığı sunar [14]. Nematik bir ana faza dağıldığında, NLC–BP arayüzeylerinde ortaya çıkan iletkenlik ve geçirgenlik farkları yönelmiş arayüzey dipollerini ve yönlü MWS polarizasyonunu oluşturur; bu durum, akıral bir ortamda ayna simetrisinin bozulmasına yol açabilir [15]. Buna karşılık kırmızı fosfor (RP) amorf ve elektronik olarak izotropiktir; bu özelliği, yapısal ve elektronik polarizasyon mekanizmalarını birbirinden ayırmak için yararlı bir referans sağlar. Bu arayüzey etkileri nanoskopik ölçekte elektronik anizotropiden kaynaklandığından, BP'nin nematik ortamdaki dielektrik tensörünü ve bağlanma enerjilerini nicel olarak belirlemek için tamamlayıcı ilk-ilkeler hesaplamaları gereklidir.

Makroskopik dielektrik yanıtları dolgu materyallerinin içsel elektrodinamik özellikleriyle ilişkilendirmek amacıyla, 5CB ana fazıyla arayüzey etkileşimlerini ve elektronik yapılarını belirlemek için teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada nematik 5CB, BP, RP ve BP–MWCNT hibriti ile katılanarak dolgu kristalliliğinin, anizotropisinin ve yük taşıma özelliklerinin dielektrik gevşemeyi nasıl etkilediği araştırılmıştır. Geniş bantlı spektroskopi, BP içeren numunelerde düşük frekansta belirgin permittivite artışı ve asimetrik gevşeme davranışı ortaya koymakta; bu

durum yönlü arayüzey polarizasyonunu ve yerelleşmiş tersinirlik-kırılması simetrisi bozulmasını göstermektedir. BP–MWCNT hibriti ise yüksek ϵ' değerini düşük dielektrik kayıpla birleştirerek, BP'nin anizotropik kapasitif davranışı ile CNT'lerin yük sabitleme ve iyon göçünü bastırma etkisinin birlikte çalıştığı dengeli bir yanıt sunar.

İlk-ilkeler (first-principles) hesaplamaları, BP'nin belirgin şekilde anizotropik bir dielektrik tensörüne ($\epsilon_{xx} > \epsilon_{yy} > \epsilon_{zz}$) sahip olduğunu ve 5CB ile güçlü derecede elverişli bir adsorpsiyon enerjisi sergilediğini göstermekte; bu durum BP'nin arayüzey dipollerini kararlı hâle getirme ve MWS polarizasyonunu güçlendirme yeteneğini doğrulamaktadır. Deneysel ve teorik bulgular bir arada değerlendirildiğinde, fosfor temelli nanoyapıların iç elektrik alan dağılımlarını, polarizasyon simetrisini ve enerji açısından verimli elektro-optik duyarlılığı ayarlamak için etkili araçlar sunduğu ortaya konmaktadır.

Bu bağlamda, hesaplanan adsorpsiyon enerjisinin büyüklüğü, BP–5CB etkileşiminin yalnızca zayıf fizisorptif bir temasla sınırlı olmadığını; arayüzey boyunca belirgin yük yeniden dağılımı ile kararlı dipol oluşumunu destekleyen güçlü bir elektronik etkileşime işaret ettiğini göstermektedir. Bu durum, deneysel olarak gözlenen düşük frekanslı permittivite artışı ve asimetrik gevşeme davranışı için tutarlı bir mikroskobik açıklama sunmaktadır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Siyah fosfor (BP), ticari kırmızı fosforun (RP, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) çözücüsüz yüksek enerjili öğütme yöntemiyle (high energy milling process) mekanik olarak dönüştürülmesiyle sentezlenmiştir. RP tozu, paslanmaz çelik bir öğütme kabına, 10 mm çapında çelik bilyeler ile birlikte, bilye-toz ağırlık oranı 10:1 olacak şekilde yerleştirilmiştir. Sızdırmazlığı sağlanan kap, gezegen tipi bilyeli değirmene (Fritsch Pulverisette 7 Premium Line) alınmış ve toplam 24 saat boyunca 400 rpm hızda çalıştırılmıştır. Mekanik enerjinin homojen dağılımını sağlamak için değirmenin dönüş yönü periyodik olarak tersine çevrilmiştir.

Oksidasyonu önlemek için tüm hazırlık ve öğütme işlemleri, O_2 ve H_2O seviyelerinin 0,1 ppm'in altında tutulduğu argon atmosferli bir eldiven kabininde (glovebox) gerçekleştirilmiştir. Öğütme sırasında uygulanan kayma, darbe ve sıkıştırma kuvvetleri, amorf RP yapısını kademeli olarak yeniden düzenlenmesini ve ortorombik kristal BP fazına dönüşmesini sağlar. Elde edilen koyu gri renkteki BP tozu, inert atmosfer altında toplanarak muhafaza edilmiştir. Yapısal karakterizasyon sonuçları, literatürde bildirilen mekanokimyasal sentez yaklaşımlarıyla uyumlu olarak BP oluşumunun başarıyla sentezlendiğini doğrulamıştır [16].

Bu inert atmosfer koşulları, sentez ve öğütme süresince BP yüzeyinin oksidasyona karşı korunmasını sağlayarak,

elde edilen nanoyapının içsel elektronik ve arayüzey özelliklerinin muhafaza edilmesine olanak tanımaktadır.

2.1. Nanodopant İçeren Nematik LC

Kompozitlerinin Hazırlanması (Preparation of Nematic LC Composites Containing Nanodopants)

Ana faz olarak nematik sıvı kristal 5CB (4-siyano-4'-pentilbifenil) kullanılmıştır. 5CB; iyi tanımlanmış dielektrik anizotropisi ($\Delta\epsilon \approx 13$; 1 kHz'de $\epsilon_{\parallel} \approx 19$ ve $\epsilon_{\perp} \approx 6$) ve $T_{ni} \approx 35,3$ °C civarındaki nematik–izotropik faz geçişi nedeniyle tercih edilmiştir. Bu çalışmada, dört farklı örnek grubu hazırlanmıştır: Saf 5CB ile BP, RP ve BP/MWCNT hibriti içeren üç nanokompozit formülasyonu.

BP ve RP katkılı karışımlar kütlece %1 katkı oranıyla hazırlanmıştır. Hibrit kompozitte ise BP ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT, ≥ 99) 2:1 kütle oranında karıştırılarak, yaklaşık %1,0 BP ve %0,5 MWCNT içeriği elde edilmiştir.

Bu oran, BP'nin anizotropik arayüzey polarizasyon katkısını korurken, daha yüksek MWCNT oranlarında ortaya çıkabilecek perkolatif iletkenlik ve artan dielektrik kayıpları önlemek amacıyla bilinçli bir tasarım parametresi olarak belirlenmiştir.

Nano-katkıların matris içinde etkin dağılımını sağlamak amacıyla 5CB, izotropik faz sıcaklığının (T_{ni}) üzerine ısıtılarak viskozitesi düşürülmüştür. Her bir nano-katkı tipi, izotropik fazdaki sıvı kristale ilave edilerek 1 saat boyunca ultrasonik banyoda işleme tabi tutulmuştur. Ardından numuneler, mekanik karıştırma altında yavaşça oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen süspansiyonlar, kapiler etki ile 5 µm elektrot aralığına sahip indiyum-kalay oksit (ITO) kaplı cam hücrelere doldurulmuştur. Hücre yüzeylerinde herhangi bir yönlendirme tabakası bulunmadığından ve geniş bant dielektrik spektroskopisi ölçümleri için uygun bir geometri sunmasından dolayı nematik moleküller yarı-planar bir konfigürasyon benimsemiştir.

Yarı-planar direktör konfigürasyonu, yönlendirme tabakasının bulunmaması ve düşük alan rejiminde elde edilen tekrarlanabilir dielektrik yanıtlar temelinde değerlendirilmiştir. DC bias altında ise sınırlı direktör yeniden yönelmesinin dielektrik yanıtı ikincil düzeyde modüle etmesi fiziksel olarak beklenen bir durumdur.

2.2. Alan Modülasyonlu Dielektrik Spektroskopisi ve Gevşeme Analizi (Field-Modulated Dielectric Spectroscopy and Relaxation Analysis)

Nematik kompozitlerin dielektrik özellikleri, 20 Hz–1 MHz frekans aralığında geniş bant empedans spektroskopisi kullanılarak yüksek hassasiyetli LCR analizörleri (Agilent E4980A ve Hioki 3522-50) ile karakterize edilmiştir. Tüm ölçümler, yarı-planar direktör konfigürasyonu muhafaza etmek amacıyla, termal dengeye ulaşıktan sonra yaklaşık 25 °C'de gerçekleştirildi. Her sistemin içsel doğrusal yanıtını belirlemek üzere 0,5 V_{RMS} genliğinde düşük bir AC test sinyali uygulandı.

Nanokatkıların statik elektrik alanı altındaki polarizasyon davranışını incelemek için AC sinyal üzerine sürekli 20 V DC bias gerilimi bindirildi. Bu yaklaşım, karmaşık dielektrik geçirgenliği ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$) eşzamanlı belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Enerji depolama (ϵ') ve dielektrik kayıp (ϵ'') bileşenleri, empedans ölçümlerinden elde edilen kapasitans ve kayıp faktörü ($\tan \delta$) üzerinden hesaplanmıştır. Arayüzey polarizasyonundaki değişimleri saptamak amacıyla, akım yoğunluğu spektrumları DC bias uygulanmadan ve uygulanarak karşılaştırmalı olarak analiz edildi.

Gevşeme süreçlerinin analizi, deneysel dielektrik verilerinin genelleştirilmiş Cole–Cole modeli ile uyumlandırılması yoluyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla aşağıdaki ifade kullanılmıştır:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]} \quad (1)$$

Burada ϵ_{∞} yüksek frekans dielektrik geçirgenliğini, $\Delta\epsilon$ gevşeme şiddetini, τ ortalama gevşeme zamanını ve α ($0 \leq \alpha \leq 1$) gevşeme zamanı dağılımının genişliğini temsil etmektedir. $\alpha = 0$ durumu ideal Debye gevşemesine karşılık gelirken, $\alpha > 0$ değerleri heterojen arayüzeyler ve çoklu gevşeme yolları ile ilişkili Debye dışı (non-Debye) davranışı ifade etmektedir.

Model uyumlaması sonucunda, gevşeme zamanlarının dağılım genişliğini tanımlayan α parametresi elde edilmiştir. BP içeren örneklerde gözlenen $\alpha \gtrsim 0.2$ değerleri, ideal Debye davranışından belirgin bir sapmaya işaret etmekte ve nematik matris içinde arayüzey kaynaklı genişlemiş gevşeme modlarının varlığını doğrulamaktadır. Özellikle Cole–Cole eğrilerindeki deformasyon ve DC bias altında görülen asimetrik bozulma, BP–LC arayüzlerinde oluşan anizotropik yük birikimine bağlı dielektrik ayna simetrisi kırılmasının doğrudan kanıtı niteliğindedir.

2.3. Alan-Modülasyonlu Dielektrik Spektroskopisi ve Gevşeme Analizi (Hesaplamalı Yöntem) (Field-Modulated Dielectric Spectroscopy and Relaxation Analysis (Computational Method))

İlk-ilkeler (first-principles) hesaplamaları, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) çerçevesinde Quantum ESPRESSO paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektron–iyon etkileşimi norm-koruyan yalancı potansiyellerle tanımlanmış; değişim–ilintileşim katkıları ise genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kapsamında Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli ile modellendi. Siyah fosfor (BP) tabakasının yapısal optimizasyonu, atomik kuvvetlerin 10^{-3} Ry/Bohr değerinin altına düşmesine kadar sürdürülmüş, böylece BP'nin karakteristik bükümlü ortonormal kafesini doğru biçimde yansıtan tam gevşemiş bir geometri elde edilmiştir.

Elektronik yapı hesaplamaları, bant dağılımı ve toplam durum yoğunluğu (DOS) dâhil olmak üzere, çok katmanlı BP'nin yarı-iki boyutlu karakterine uygun $4 \times 4 \times 1$ Monkhorst–Pack k-nokta ağı üzerinde gerçekleştirildi. Statik dielektrik tensör bileşenleri (ϵ_{xx} ,

ϵ_{yy} , ϵ_{zz}) yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi (DFPT) kullanılarak ph.x modülü üzerinden hesaplanmış; böylece kafes titreşimlerinin (fononların) aracılık ettiği polarizasyon yanıtına doğrudan erişim sağlanmıştır. Ek işleme adımlarıyla izdüşümsel durum yoğunluğu (PDOS) ve enerji kayıp fonksiyonları çıkarılmış; bu sayede orbital katkılar ve elektronik geçiş kanalları ayrıntılı biçimde çözümlendi.

Uygulanan bu hesaplama protokolü, deneysel gözlemleri yorumlamak için gerekli bant yapısı topolojisi, orbital çözünürlüklü DOS, belirgin dielektrik anizotropisi ve BP-LC arayüzünü belirleyen enerji yüzeyi gibi tüm mikroskobik tanımlayıcıları sunmaktadır. Elde edilen veriler, BP katkılı nematik 5CB'de gözlenen Maxwell-Wagner-Sillars polarizasyonunun, genişlemiş Debye dışı (non-Debye) gevşemenin ve uygulanan bias altında ortaya çıkan dielektrik asimetrisinin mikroskobik kökenlerini tutarlı biçimde desteklemekte ve rasyonelleştirmektedir.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Fosfor Tabanlı Nanodolguların Yapısal

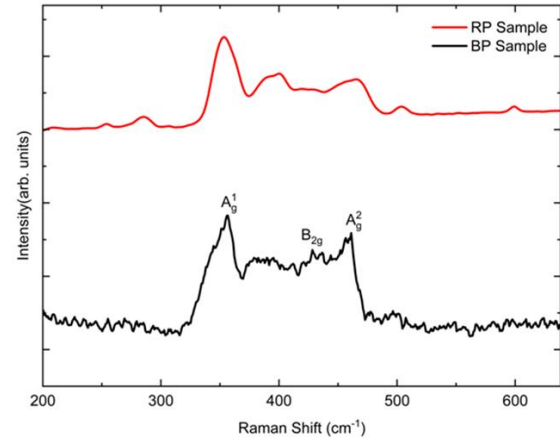
Karakterizasyonu (Structural Characterization of Phosphorus-Based Nanofillers)

Üç farklı nano-katkının yapısal özellikleri ve kristal düzenleri, nematik ana fazdaki dielektrik davranışlarını doğrudan etkileyecek kısa ve uzun menzilli düzenin belirlenmesi amacıyla Raman spektroskopisi ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak incelenmiştir.

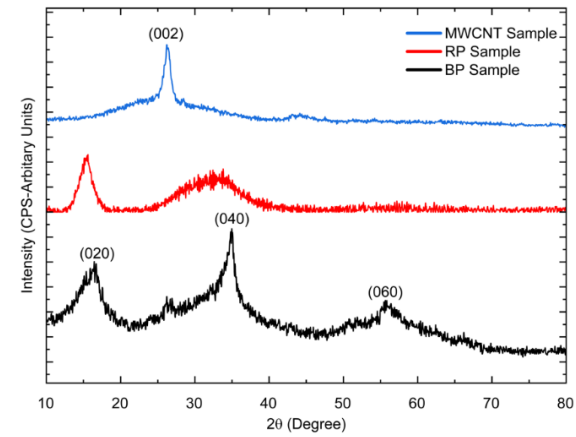
Şekil 1'de sunulan Raman spektrumları, iki fosfor allotropunu açık biçimde ayırt etmektedir. Siyah fosfor (BP), ortorombik tabakalı faza özgü üç temel titreşim modunu sergiler: $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$ (A_g^1), $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ (B_{2g}), ve $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$ (A_g^2). Bu modlar, BP'nin kırınımlı kristal örgüsü boyunca yönsel fonon hareketlerinden kaynaklanmakta ve yüksek derecede anizotropik kafes dinamiklerinin göstergesi olmaktadır. Buna karşılık kırmızı fosfor (RP), iyi tanımlanmış seçim kurallarından yoksun, geniş ve yapısız bir Raman bandı sergileyerek tamamen amorf yapısını ortaya koymaktadır [17,18].

Nanomalzemelerin kristal yapıları XRD analizi ile detaylandırılmış ve kırınım desenleri Şekil 2'de verilmiştir. BP, yaklaşık $2\theta \approx 16,9^\circ$, $34,2^\circ$ ve $52,3^\circ$ konumlarında belirgin kırınım tepecikleri göstererek sırasıyla (020), (040) ve (060) yönelimlerine karşılık gelen ortorombik BP örgüsünün uzun menzilli kristal düzenini doğrulamaktadır; bu tepecik konumları literatürde raporlanan standart JCPDS kartı (No. 01-073-1358) ile uyumludur. Hibrit sistemdeki MWCNT bileşeni ise yaklaşık 26° 'deki tepe ile güçlü grafitik (002) ve çok katmanlı sp^2 -karbon mimarisini doğrular [19].

Raman ve XRD analizleri birlikte değerlendirildiğinde, nematik sıvı kristale eklendiklerinde Maxwell-Wagner-Sillars arayüzey polarizasyonuna farklı şekilde katkı sağlayacağı anlaşılan üç farklı dolgu türü bulunduğu görülmektedir: kristal ve anizotropik BP, amorf yapılı RP ve grafitik CNT.



Şekil 1. Kırmızı fosfor (RP) ve siyah fosforun (BP) Raman spektrumları (Raman spectra of red phosphorus (RP) and black phosphorus (BP))



Şekil 2. Nanodolguların XRD ile yapısal karakterizasyonu (Structural characterization of the nanofillers using X-ray diffraction (XRD)).

3.2. Statik 20 V Bias Altında Alan Kaynaklı Simetri Kırılması (Field-Induced Symmetry Breaking under a Static 20 V Bias)

Arayüzey dinamiklerinin elektrik alan altındaki değişimini incelemek amacıyla düşük genlikli AC uyarı üzerine 20 V'luk bir DC bias uygulanmıştır. Uygulanan bu sabit alan, nematik direktörü hizalayarak enine moleküler dalgalanmaların bastırılması sonucu düşük frekans bölgesinde ϵ' değerinin azalmasına yol açmaktadır [1] (Şekil 3a-b). Bu azalmaya rağmen, BP katkılı numuneler 100 Hz'de hâlâ en yüksek ϵ' değerini (≈ 500) korumakta ve bunu $\epsilon' \approx 430$ değeri ile BP/MWCNT hibrit yapı izlemektedir. Bu durum, kütleli hizalanma sağlansa bile arayüzey polarizasyonunun baskınlığını koruduğunu göstermektedir [20,21].

Bu gözlem, uygulanan DC alanın nematik direktörü kütleli olarak hizalamasına rağmen, BP kaynaklı arayüzey dipollerinin ve yük hapsi mekanizmalarının dielektrik yanıt üzerinde belirleyici rolünü sürdürdüğünü ortaya koymaktadır. Dolayısıyla ölçülen davranış,

yalnızca direktör yeniden yönlenmesine değil, esas olarak arayüzey kökenli polarizasyon süreçlerine dayanmaktadır.

BP içeren sistemlere ait Cole–Cole analizleri, gevşeme eğrilerinin genişlediğini ve asimetrik hâle geldiğini ortaya koymakta; dağılım parametresi α 'nın belirgin biçimde artması (örneğin $\sim 0,30$ 'dan $\sim 0,42$ 'ye) bu durumu desteklemektedir (Şekil 3c). Bu yarım daireden sapmış, kayık biçimli eğriler, geniş bir gevşeme zamanı dağılımının ve akıral bir nematik ortamda dielektrik tersinirlik simetrisinin ortadan kalktığının göstergesidir [20,21]. Ayrıca gevşeme profillerinin tamamen tersinir olması ve düşük frekansta yukarı yönlü bir yükselme göstermemesi, elektrot polarizasyonunu dışlayarak tespit edilen etkinin hacimsel bir kökene sahip olduğunu doğrulamaktadır [22].

Bu bağlamda gözlenen simetri kırılması, kiral olmayan bir nematik fazda dış alan etkisiyle ortaya çıkan, arayüzey anizotropisi kaynaklı yerleşmiş ve alanla uyarılan bir tersinirlik–kırılma olarak değerlendirilmelidir. Bu durum, BP'nin tabakalı yapısının arayüzey boyunca yönlü yük dağılımlarını teşvik ettiğini ve alan altında dielektrik aynasal simetrisinin bozulmasına yol açtığını göstermektedir.

3.3. Gerilim Bağımlı Ayarlanabilirlik ve Frekans-Seçici Verimlilik (Voltage-Dependent Tunability and Frequency-Selective Efficiency)

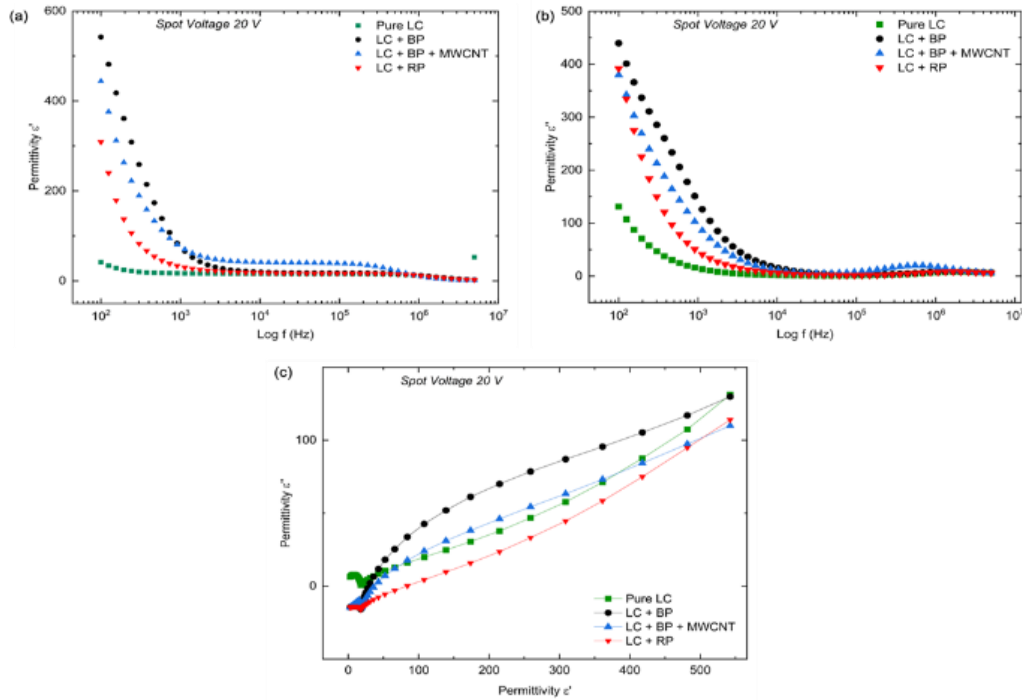
100 Hz'de gerçekleştirilen gerilim taramaları, moleküler hizalanma ile arayüzey yük birikimi arasındaki güçlü

etkileşimi açık biçimde göstermektedir (Şekil 4a) [20,23]. Tüm numuneler, uygulanan elektrik alanla birlikte ϵ' değerinde karakteristik bir artış ve ardından doyum davranışı sergilemiştir. Maksimum permittivite sıralaması şu şekildedir: BP (≈ 850) > BP/MWCNT (≈ 740) > RP (≈ 650) > Saf NLC (≈ 250).

Bu sıralama, katkı maddelerinin yalnızca permittiviteyi artırma kapasitesini değil, aynı zamanda uygulanan alan altında arayüzey yüklerinin ne ölçüde etkin biçimde stabilize edilebildiğini de yansıtmaktadır. Özellikle BP ve BP/MWCNT sistemlerinde gözlenen yüksek ϵ' değerleri, alanla tetiklenen dipol hizalanmasının ve arayüzey polarizasyonunun birlikte çalıştığını göstermektedir.

Dielektrik kayıp davranışları katkı maddelerinin verimliliğini daha net ortaya koymaktadır. BP ve BP/MWCNT kompozitleri $\tan \delta < 1,0$ değerlerini koruyarak iyonik iletimin bastırıldığını ve arayüzey dipollerinin kararlı hâle geldiğini göstermektedir (Şekil 4b, d). Buna karşılık RP katkılı ve katkısız nematiklerde $\tan \delta > 3,0$ olup, baskın mobil-iyon katkıları ve zayıf yük hapsi mekanizmaları belirgindir.

Hibrit formülasyon, yüksek ϵ' ve düşük kayıp arasında en uygun dengeyi sağlamaktadır. Bu sinerjik etki, BP'nin anizotropik kapasitif arayüzler oluşturmaları, MWCNT'lerin ise mobil yükleri derin tuzak bölgelerinde immobilize etmesine dayanmaktadır. Böylece hibrit yapı hem yüksek polarizasyon kapasitesi hem de bastırılmış dielektrik kayıpla üstün bir performans sunmaktadır (Şekil 4c).



Şekil 3. DC altında alan modülasyonlu dielektrik yanıt. (a) Frekansa bağlı gerçek geçirgenlik (ϵ'). (b) Frekansa bağlı kayıp bileşeni (ϵ''). (c) Uygulanan bias altında Cole–Cole eğrilerinde gözlenen asimetrik bozulma (Field-modulated dielectric response under DC bias). (a) Frequency-dependent real permittivity (ϵ'). (b) Frequency-dependent loss component (ϵ''). (c) Asymmetric distortion observed in the Cole–Cole plots under applied bias

Bu sonuç, hibrit yapının rastlantısal bir katkı etkisinden ziyade, arayüzey anizotropisinin ve yük dinamiklerinin mühendislik yoluyla dengelendiği bir tasarım yaklaşımını temsil ettiğini göstermektedir. Böylece BP/MWCNT hibrit sistemi, frekans-seçici verimlilik ve alanla ayarlanabilir dielektrik performans açısından fosfor temelli nanodolguların potansiyelini açık biçimde ortaya koymaktadır.

3.4. BP-5CB Arayüzünün Birinci-İlke Elektronik Yapısı (First-Principles Electronic Structure of the BP-5CB Interface)

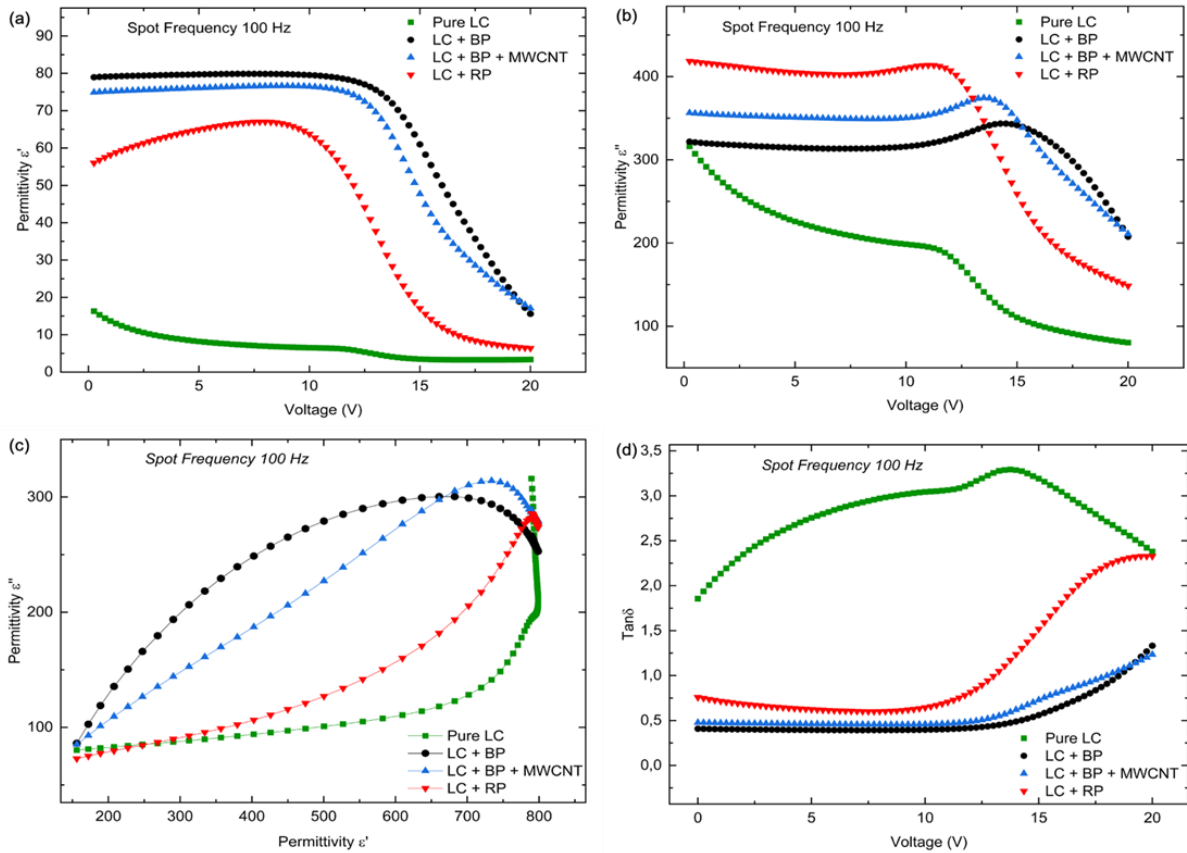
İlk-ilkeler (first-principles) hesaplamaları, BP katkılı 5CB’de deneysel olarak gözlenen dielektrik iyileşmenin mikroskobik kökenini rasyonelleştirmede ve desteklemede kritik bir rol oynamaktadır. Yansıtılmış durum yoğunluğu (PDOS) analizleri (Şekil 5b), siyah fosforun sınır (frontier) elektronik durumlarının büyük ölçüde p-orbitaller tarafından belirlendiğini, s-orbital katkılarının ise yalnızca daha derin valans seviyeleriyle sınırlı olduğunu göstermektedir. Bu p-orbital baskınlığı, BP’nin bükümlü ortorombik kristal yapısına özgü bir özelliktir ve az katmanlı BP için Tran ve ark. tarafından raporlanan güçlü elektronik anizotropi ile tutarlıdır [24]. DOS’taki belirgin p-türevi pikler, BP-LC arayüzünde yerel elektrik alanlarla kuvvetli etkileşime giren yönlü yük dağılımını doğrulamaktadır.

Elektronik bant yapısı (Şekil 5a) da bu anizotropiyi desteklemektedir: armchair yönündeki (x eksen) yüksek dispersiyon, düşük etkili kütle ve yüksek düzlem içi taşıyıcı hareketliliğine işaret ederken; zigzag (y eksen) ve tabakaya dik yönlerdeki (z eksen) daha düz bantlar, ağır taşıyıcılar ve zayıflamış taramayı (screening) göstermektedir. Bu etkili kütle anizotropisi, literatürde geniş biçimde belgelenmiş olup [25], deneysel olarak gözlenen çoklu polarizasyon yollarının temel nedenidir. Bu mikroskobik imzalar, non-Debye gevşeme ($\alpha \approx 0,30-0,40$) ve kayık biçimli Cole-Cole eğrileri ile doğrudan ilişkilidir; kompozit içinde yönsel polarizasyon süreçlerinin baskın olduğunu göstermektedir. Benzer asimetrik gevşeme davranışı, daha önce De Paula ve ark. tarafından nematik nanokompozitlerdeki anizotropik arayüzey alanlarına bağlanmıştır [26].

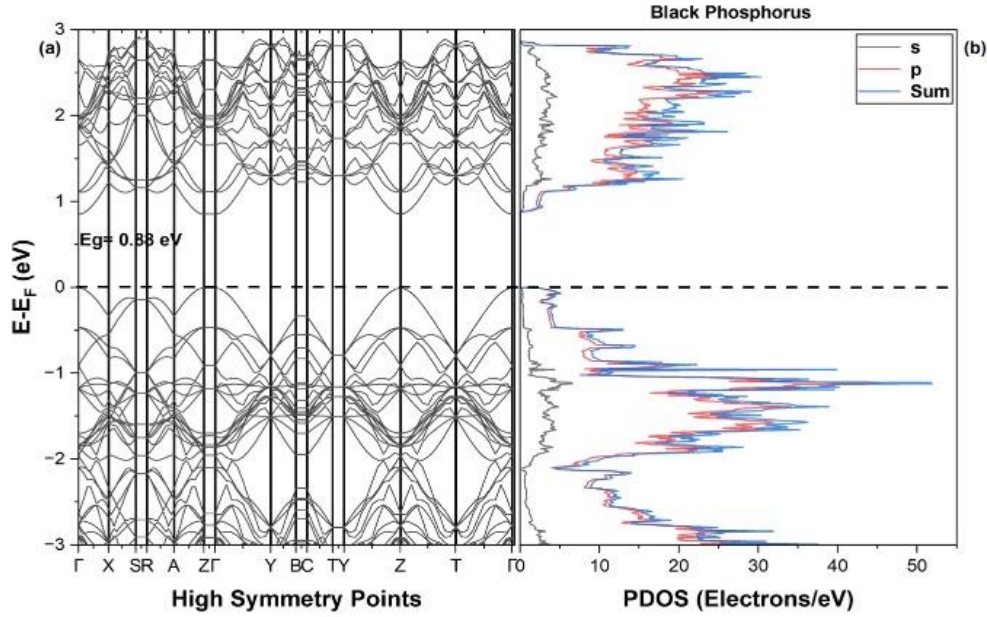
Bu sonuçlar, BP’nin p-orbital ağırlıklı ve yönlü elektronik yapısının, nematik matris içinde alanla uyarılan anizotropik yük yeniden dağılımlarını teşvik ettiğini ve böylece makroskopik dielektrik simetri kırılmasına zemin hazırladığını göstermektedir.

Yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi (DFPT), BP’nin bu içsel anizotropisini statik dielektrik tensörü aracılığıyla nicel olarak doğrulamaktadır:

$$\varepsilon_{xx} = 3,20, \quad \varepsilon_{yy} = 2,53, \quad \varepsilon_{zz} = 1,13 \quad (2)$$



Şekil 4. 100 Hz’de gerilime bağlı dielektrik özellikler. (a) Gerilim- ε' eğrileri. (b) Gerilim- ε'' eğrileri. (c) Cole-Cole gevşeme profilleri. (d) Kayıp faktörü ($\tan \delta$) değişimi (Voltage-dependent dielectric properties at 100 Hz. (a) Voltage- ε' curves. (b) Voltage- ε'' curves. (c) Cole-Cole relaxation profiles. (d) Variation of the loss factor ($\tan \delta$))



Şekil 5. (a) Siyah fosforun elektronik bant yapısı. (b) Siyah fosforun projeksiyonlu durum yoğunluğu (PDOS) ((a) Electronic band structure of black phosphorus. (b) Projected density of states (PDOS) of black phosphorus)

Buna karşılık gelen düzlem içi/düzleme dik oran:

$$\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}} = \frac{(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})/2}{\epsilon_{zz}} \approx 2,5 \quad (3)$$

Bu oran, BP'nin intrinsik dielektrik yanıtının belirgin biçimde yönlü olduğunu ve arayüzey boyunca elektrik alan bileşenlerine seçici olarak tepki verdiğini nicel olarak ortaya koymaktadır. BP'nin tabaka düzlemi içinde iki kattan daha fazla kutuplanabilirlik sergilediğini açıkça ortaya koymaktadır. Bu güçlü anizotropi, BP katkılı 5CB'de ölçülen olağanüstü yüksek düşük-frekans permittivitesi ($\epsilon' \approx 810$, 100 Hz) ile doğrudan uyumludur. Ayrıca bu değer, katmanlı BP için literatürde raporlanan teorik öngörülerle tutarlıdır ve kompozitteki yönsel Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) polarizasyonunu desteklemektedir.

BP–5CB etkileşimi yalnızca geometrik değil, aynı zamanda termodinamik olarak da oldukça güçlüdür. Adsorpsiyon enerjisi şu denklemle hesaplanmıştır:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{BP-5CB}} - (E_{\text{BP}} + E_{\text{5CB}}) \quad (4)$$

SCF çıktılarından elde edilen toplam enerjiler:

- $E_{\text{BP-5CB}} = -867,99154777 \text{ Ry}$
- $E_{\text{BP}} = -505,56282994 \text{ Ry}$
- $E_{\text{5CB}} = -362,20988166 \text{ Ry}$

Bu değerler Denklem (4) ile birleştirildiğinde:

$$E_{\text{ads}} \approx -0,21883617 \text{ Ry} \approx -2,98 \text{ eV} \quad (5)$$

Bu adsorpsiyon enerjisi, kovalent bağlanmayı ifade etmemekle birlikte, zayıf van der Waals etkileşimlerinin ötesine geçen güçlü bir elektronik bağlanma rejimini temsil etmektedir. Bu bağlanma, belirgin yük yeniden dağılımı ve orbital örtüşme yoluyla arayüzey dipollerinin uzun süreli kararlılığını desteklemektedir. Hesaplanan adsorpsiyon enerjisi yaklaşık -3 eV olup, tipik organik–yüzey fizisorpsiyon enerjilerinin ($\approx -0,1$ ila $-0,5 \text{ eV}$) çok üzerindedir. Bu değer, BP–5CB etkileşiminin zayıf yüzey adsorpsiyonunun ötesinde, yönlü ve kararlı bir arayüzey elektronik etkileşimi sunduğunu göstermektedir. Bu daha güçlü arayüzey etkileşimi, arayüzey dipollerinin kararlılığına katkı sağlayabilir ve iyonik sürüklenmenin azalmasıyla tutarlı bir çerçeve sunarak, yüksek ϵ' değerinin DC bias altında korunmasını rasyonelleştirmektedir (Tablo 1).

Bu bağlamda, BP–5CB arayüzündeki güçlü elektronik bağlanma yalnızca statik bir etkileşim değil; DC alan altında yük yeniden dağılımını stabilize eden ve alanla uyarılan dielektrik asimetrisinin kalıcı hâle gelmesine katkı sağlayan dinamik bir mekanizma olarak değerlendirilmelidir.

Tüm bu DFT bulguları birlikte değerlendirildiğinde BP'nin, tabakalı elektronik yapısı, belirgin dielektrik kontrastı ve güçlü moleküler bağlanması sayesinde nematik 5CB içinde yüksek anizotropili bir arayüzey nanopolarizatörü olarak işlev gördüğü; buna bağlı olarak kompozitte gözlenen yüksek Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) polarizasyonu, yükselmiş permittivite, azaltılmış dielektrik kayıp ve alanla uyarılan dielektrik asimetrisinin mikroskobik düzeyde tutarlı biçimde desteklendiği ve rasyonelleştirildiği sonucuna varılmaktadır.

Çizelge 1. Dielektrik Yanıt Açısından BP İçin Önemli DFT Parametreleri (DFT Parameters Critical for the Dielectric Response of BP)

DFT Büyüklüğü	Değer	Fiziksel Anlam	Deneysel Bağlantı
ϵ_{xx}	3,20	Güçlü düzlem içi kutuplanabilirlik	Yüksek ϵ' değerlerini yönlendirir
ϵ_{yy}	2,53	Düzlem içi anizotropi	Non-Debye gevşemeyi üretir
ϵ_{zz}	1,13	Zayıf dikey yanıt	DC bias altında simetri kırılmasını destekler
$\epsilon_{ } / \epsilon_{\perp}$	$\approx 2,5$	Dielektrik anizotropi	Yönsel MWS polarizasyonunu açıklar
Baskın PDOS durumları	p-orbitaleri	Yönlü bağlanma	Arayüzey yük kapanımlarını artırır
Absorpsiyon enerjisi	-2,98 eV	Güçlü BP-5CB bağlanması	Kararlı dipoller ve yüksek ϵ' üretir
Bant dağılımı	Yüksek anizotropi	Etkin kütle anizotropisi	Kayık Cole-Cole eğrileri ve non-Debye davranış

3.5. Karşılaştırmalı Değerlendirme ve Tasarım Açılımları (Comparative Evaluation and Design Implications)

Kırmızı fosfor (RP), siyah fosfor (BP) ve BP/MWCNT hibriti ile katılanmış nematik sıvı kristallerin dielektrik performansı, permittivite ve kayıp açısından belirgin farklılıklar sergilemiştir. Bu sistemler arasında en dengeli performans BP+MWCNT kompozitinde elde edilmiş olup, düşük frekansta yüksek permittivite ($\epsilon' \approx 620$, 100 Hz) ile düşük kayıp tanjantının ($\tan \delta < 0,8$) birlikte sağlandığı görülmüştür. Bu davranış, BP'nin güçlü Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) arayüzey polarizasyonu ile MWCNT ağının iyon yakalama ve yük sabitleme özelliğinin sinerjik etkileşiminden kaynaklanmaktadır ve böylece uzay yükü sürüklenmesi ve dielektrik kayıplar etkin biçimde bastırılmaktadır. Bu sinerji, hibrit sistemin yalnızca yüksek performanslı değil, aynı zamanda alanla ayarlanabilir ve frekans-seçici dielektrik mimariler için tasarlanabilir bir platform sunduğunu göstermektedir.

Yalnızca BP katkısı daha yüksek bir permittivite (≈ 810 , 100 Hz) üretmesine rağmen, daha geniş bir $\tan \delta$ aralığı (0,6–1,2) sergilemiş, bu da güçlü polarizasyona eşlik eden artmış iyon hareketliliğine işaret etmektedir. RP katkılı NLC'ler ise orta düzeyde ϵ' (~ 600) sağlamasına karşın, amorf yapının neden olduğu iletim yolları ve zayıf yük hapsi nedeniyle büyük dielektrik kayıplar ($\tan \delta > 3,0$) göstermiştir.

Literatürdeki önceki nanodopant çalışmalarının sonuçları da bu çerçeveyi desteklemektedir [27-31]. Dierking ve ark. %0,01 MWCNT katkısının nematik E7'de alan dışı permittiviteyi belirgin şekilde değiştirmediyi ancak DC alan altında iletkenliği artırdığını rapor etmişlerdir [27]. Al-Zangana ve ark. %1 GO katkısının düzlemsel yönlenmeyi güçlendirdiğini, $\epsilon'_{||}/\epsilon'_{\perp}$ oranını değiştirdiğini ve Fredericksz eşliğini yükselttiğini göstermiştir [32]. Yadav ve Katiyar TiO₂ nanoparçacıklarının ($\sim 0,2$) ϵ' değerini (~ 650) korurken $\tan \delta$ 'yı 1,2–1,5 seviyesine düşürdüğünü bildirmişlerdir [29]. Mishra ve ark. %0,5–1 Ag nanorod katkısının düşük frekans ϵ' 'sini ve dielektrik dayanımını artırdığını, fakat daha yüksek yüklemelerde agregasyon oluştuğunu belirtmiştir [30]. Son olarak Abdullah ve ark. %0,1 Au nanoparçacığının Fredericksz

eşliğini ~ 44 oranında azalttığını ve optik yanıt süresini 44,0 ms'den 38,96 ms'ye düşürdüğünü göstermişlerdir [31].

Önemli bir bulgu olarak, bu çalışmada BP içeren NLC'lerde dielektrik ayna-simetri kırılması davranışı gözlenmiştir ve bu, akıral nematiklerde oldukça nadir görülen ve anizotropik yük birikimiyle ilişkilendirilen bir olgudur [20,21]. Bu sonuçlar, fosfor bazlı katkılar alanla ayarlanabilir anizotropi oluşturabileceğini ve nematik ortamlarda ferrolektrik benzeri davranışların tetiklenebileceğini göstermektedir. Tüm bulgular birlikte değerlendirildiğinde, BP/MWCNT hibritinin düşük kayıplı, yeniden yapılandırılabilir dielektrik malzemeler için güçlü bir aday olduğu anlaşılmaktadır; bu da ileri elektro-optik ve fotonik uygulamalar için önemli bir tasarım alanı sunmaktadır.

6. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışma, fosfor bazlı dolgu malzemelerinin yapısal ve elektronik özelliklerinin nematik 5CB'nin dielektrik davranışını nasıl belirlediğini ortaya koymaktadır. Kristal yapıya sahip siyah fosfor (BP), güçlü Maxwell–Wagner–Sillars arayüzey polarizasyonu sayesinde düşük frekans permittivitesinde ($\epsilon' \approx 810$, 100 Hz) belirgin bir artış sağlamıştır. Buna karşılık, amorf kırmızı fosfor (RP), sınırlı yük hapsi nedeniyle daha düşük permittivite kazanımı ve belirgin şekilde yüksek dielektrik kayıp sergilemiştir. BP ve MWCNT'nin birlikte kullanıldığı hibrit sistem ise, BP kaynaklı arayüzey dipollerinin CNT'lerin yük sabitleyici etkisiyle birleşmesi sonucunda yüksek permittiviteyi düşük kayıpla ($\tan \delta < 0,8$) bir arada sunan dengeli bir yanıt oluşturmuştur.

Cole–Cole analizleri, BP içeren kompozitlerde geniş dağılımlı, non-Debye karakterli gevşeme davranışını doğrulamış; bu durum, heterojen arayüzey alanlarının ve anizotropik yük birikiminin bir göstergesi olmuştur. Ayrıca, gözlenen dielektrik ayna-simetri kırılması, bu malzemelerde ortaya çıkan lokal yük asimetrisi ve tersinir, merkez-simetrisi olmayan polarizasyonun kanıtı niteliğindedir. DFT hesaplamaları bu bulguları tutarlı biçimde desteklemekte ve rasyonelleştirmektedir; BP'nin belirgin şekilde anizotropik bir dielektrik

tensörüne ($\epsilon_{xx} > \epsilon_{yy} \gg \epsilon_{zz}$) sahip olduğunu ve 5CB molekülleriyle güçlü bir etkileşim (adsorpsiyon enerjisi $\approx -2,98$ eV) oluşturduğunu göstermektedir. Bu etkileşim, arayüzey dipollerinin kararlı kalmasını ve dış alan altında bile etkin polarizasyon yollarının sürdürülebilmesini mümkün kılmaktadır. Bu bağlamda, deneysel ölçümlerin kontrollü zaman ölçeklerinde ve inert koşullarda gerçekleştirilmiş olması, gözlenen dielektrik davranışın oksidasyon kaynaklı ikincil etkilerden ziyade BP-LC arayüzüne özgü içsel mekanizmaları yansıttığını göstermektedir.

BP tabanlı sistemlerin 20 V'a kadar DC alan altında düşük kayıplı ve kararlı performans göstermesi, bu malzemelerin alanla ayarlanabilir dielektrik uygulamaları için güçlü adaylar olduğunu ortaya koymaktadır. Genel olarak, elde edilen bulgular fosfor temelli katkılarının—özellikle BP ve BP/MWCNT hibritlerinin—arayüzey anizotropisini mühendislik yoluyla kontrol etmek, gevşeme dinamiklerini düzenlemek ve nematik sıvı kristallerde yeniden yapılandırılabilir dielektrik davranış elde etmek için etkili bir yaklaşım sunduğunu göstermektedir. Bu özellikler, düşük kayıp, yüksek permittivite ve yönlenebilir dielektrik yanıt gerektiren yeni nesil elektro-optik ve fotonik sistemler için sağlam bir temel oluşturmaktadır. Bu yönüyle çalışma, fosfor bazlı nanodolguların yalnızca dielektrik iyileştiriciler değil, arayüzey polarizasyonu ve anizotropinin kontrollü biçimde tasarlanabildiği aktif fonksiyonel bileşenler olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

FKA-2024-3938 ve FKA-2024-4063 numaralı projeler ile vermiş oldukları destekten dolayı Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Mouna EL ABOUBI: Kavramsallaştırma, metodoloji, deneysel çalışma, veri analizi, veri işleme, araştırmanın yönetimi, orijinal taslağın yazımı, makalenin incelenmesi ve düzenlenmesi süreçlerini yürütmüş; numune hazırlama ve ölçüm süreçlerine de katkıda bulunmuştur.

Doğan Burak AYDIN: Veri düzenleme, doğrulama ve makalenin incelenmesi süreçlerini yürütmüş; numune hazırlama ve ölçüm süreçlerine destek sağlamıştır.

Mehmet ERDEM: DFT hesaplamaları ve veri yorumlama süreçlerini yürütmüş; makalenin incelenmesi aşamasına katkıda bulunmuştur.

Gülcan AYDIN: Veri yorumlama ile makalenin incelenmesi ve düzenlenmesi süreçlerine katkıda bulunmuştur.

Mahpeyker KOCAKOÇ TOPRAKOĞLU: Veri yorumlama ile makalenin incelenmesi ve düzenlenmesi süreçlerine katkıda bulunmuştur.

İdris CANDAN: Süpervizörlük, proje yönetimi, veri yorumlama ile makalenin incelenmesi ve düzenlenmesi süreçlerini yürütmüştür.

Sait Eren SAN: Süpervizörlük, formal analiz, fon sağlama, proje yönetimi ve makalenin incelenmesi süreçlerini yürütmüştür.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Dierking I., Scalia G., Morales P., LeClere D., "Aligning and reorienting carbon nanotubes with nematic liquid crystals", *Advanced Materials*, 16: 865–869, (2004).
- [2] Önsal G., "Investigation of dielectric properties of MBBA-5CB nematic liquid crystal structures", *Mugla Journal of Science and Technology*, 8: 49–53, (2022).
- [3] Chen H. Y., Lee W., "Suppression of field screening in nematic liquid crystals by carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, 88: 1–3, (2006).
- [4] Ocaya R. O. et al., "Impact of TiO₂, ZnO, and methylene blue doping on the dielectric anisotropy of planar 8CB nematic liquid crystal", *Optical Materials*, 150: 115320, (2024).
- [5] Seidalilir Z., Taher S. A., "Enhanced electro-chemical characteristics and superior electro-optical switching performance of nematic liquid crystal doped with MgO nanoparticles", *Optical and Quantum Electronics*, 56: 1–26, (2024).
- [6] Dehghani Z., Madani A., "Enhanced electro-optical properties of nematic liquid crystal doped with nitrogen-doped graphene quantum dots", *Optik*, 286: 171015, (2023).
- [7] Basu R., Iannacchione G. S., "Nematic anchoring on carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, 95: 1–3, (2009).
- [8] Jayalakshmi V., Prasad S. K., "Understanding the observation of large electrical conductivity in liquid crystal-carbon nanotube composites", *Applied Physics Letters*, 94: 1–3, (2009).
- [9] Van Der Schoot P., Popa-Nita V., Kralj S., "Alignment of carbon nanotubes in nematic liquid crystals", *Journal of Physical Chemistry B*, 112: 4512–4518, (2008).
- [10] Okutan M., Yeşilot G., Haring Bolivar P., "Contribution of multiwalled carbon nanotubes to dielectric and elastic properties in E7 nematic liquid crystal", *Journal of Molecular Liquids*, 368: 120662, (2022).
- [11] San S. E., Okutan M., Köysal O., Yerli Y., "Carbon nanoparticles in nematic liquid crystals", *Chinese Physics Letters*, 25: 212–215, (2008).
- [12] Singh B. P., Sikarwar S., Pandey K. K., Manohar R., Depriester M., Singh D. P., "Carbon nanotubes blended

- nematic liquid crystal for display and electro-optical applications”, *Electronic Materials*, 2: 466–481, (2021).
- [13] Samet M., Kallel A., Serghei A., “Maxwell–Wagner–Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of composite materials: Scaling laws and applications”, *Journal of Composite Materials*, 56: 3197–3217, (2022).
- [14] Tran V., Soklaski R., Liang Y., Yang L., “Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus”, *Physical Review B*, 89: 235319, (2014).
- [15] Yang B. et al., “Liquid crystal behaviors of micron and submicron-sized black phosphorus nanosheets”, *Journal of Luminescence*, 251: 119172, (2022).
- [16] Pedersen S. V., Muramutsa F., Wood J. D., Husko C., Estrada D., Jaques B. J., “Mechanochemical conversion kinetics of red to black phosphorus and scaling parameters for high-volume synthesis”, *npj 2D Materials and Applications*, 4: 1–8, (2020).
- [17] Li R., Shang Y., Xing H., Wang X., Sun M., Qiu W., “Orientation identification of black phosphorus with different thickness based on B2g mode using micro-Raman spectroscopy”, *Materials*, 13: 1–12, (2020).
- [18] Liu X. et al., “Black phosphorus-based field effect transistors with near-ideal subthreshold swing and high hole mobility”, *Scientific Reports*, 6: 1–8, (2016).
- [19] Shen Z., Sun S., Wang W., Liu J., Liu Z., Yu J. C., “A black/red phosphorus heterostructure for efficient visible-light-driven photocatalysis”, *Journal of Materials Chemistry*, 22: 1–3, (2012).
- [20] Doke S., Ganguly P., Mahamuni S., “Dielectric and electro-optical studies of Au/SnO₂ core/shell nanocrystals incorporated ferroelectric liquid crystal”, *Liquid Crystals*, 47: 1–8, (2020).
- [21] Singh D., Singh U. B., Pandey M. B., Dhar R., “Dielectric and electro-optic behaviour of nematic–SWCNT nanocomposites under applied bias field”, *Liquid Crystals*, 46: 1389–1395, (2019).
- [22] Ben Ishai P., Talary M. S., Caduff A., Levy E., Feldman Y., “Electrode polarization in dielectric measurements: A review”, *Measurement Science and Technology*, 24: 102001, (2013).
- [23] Cîrtoaje C., Petrescu E., Stoian V., “Electrical Freedericksz transitions in nematic liquid crystals containing ferroelectric nanoparticles”, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 67: 23–27, (2015).
- [24] De Paula J. L. et al., “Non-Debye relaxation in the dielectric response of nematic liquid crystals: Surface and memory effects in the adsorption–desorption process of ionic impurities”, *Physical Review E*, 86: 051705, (2012).
- [25] Yadav G., Katiyar R., Pathak G., Manohar R., “Effect of ion trapping behavior of TiO₂ nanoparticles on weakly polar nematic liquid crystals”, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 12: 191–198, (2018).
- [26] Mishra S., Sontakke A. M., Gupta R. K., Kumar S., Manjuladevi V., “Dielectric spectroscopy studies of silver nanorod doped nematic liquid crystal”, *Materials Today: Proceedings*, 50: 2587–2591, (2022).
- [27] Abdullah L. A., Khalid F. G., Ibrahim R. K., Mahmood A. I., Rashad A. A., Jber N. R., “The influence of gold nanoparticles on electro-optical properties of nematic liquid crystal”, *Journal of Optics (India)*, 53: 997–1002, (2024).
- [28] Al-Zangana S., Iliut M., Turner M., Vijayaraghavan A., Dierking I., “Properties of a thermotropic nematic liquid crystal doped with graphene oxide”, *Advanced Optical Materials*, 4: 1541–1548, (2016).
- [29] Dierking I., Scalia G., Morales P., “Liquid crystal–carbon nanotube dispersions”, *Journal of Applied Physics*, 97: 1–3, (2005).
- [30] De Paula J. L. et al., “Non-Debye relaxation in the dielectric response of nematic liquid crystals: Surface and memory effects”, *Physical Review E*, 86: 051705, (2012).
- [31] Yadav G., Katiyar R., Pathak G., Manohar R., “Effect of ion trapping behavior of TiO₂ nanoparticles on different parameters of weakly polar nematic liquid crystal”, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 12: 191–198, (2018).