

十周年专栏

广义超材料：超材料与常规材料的融合

周 济

(清华大学材料学院, 北京 100084)

摘 要: 超材料指的是通过人工结构实现超常特性的一大类新型材料, 有望成为一系列颠覆性技术的源头。这类材料在基本结构、性能和实现方法上与常规材料完全不同, 其各自的优势和劣势也泾渭分明——常规材料源于自然, 易于获得而难于设计; 超材料正好相反, 易于设计, 但在很多情况下却难于获得。作者课题组提出了通过超材料与常规材料融合发展兼具超材料和常规材料优势的新型功能材料的思想, 在此基础上发展出了介质基电磁超材料、自然超常介质以及一些基于超材料设计思想的常规材料, 从而形成了广义超材料的概念。这些研究工作拓展了超材料的范畴和其思想的指导意义, 可为材料性能的改进与提高提供一种新的途径。

关键词: 超材料; 材料设计; 功能材料; 常规材料; 人工原子

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)07-0484-07

Generalized Metamaterials: Merging of Metamaterials and Conventional Materials

ZHOU Ji

(School of Materials Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Metamaterials are a class of materials that achieve novel properties from artificial structures, and expected to be the source of a series of disruptive technologies. These artificial materials are completely different from conventional materials in their basic structures, properties and synthesis methods. The interface between them is clearly distinct——conventional materials come from nature, easy to obtain and difficult to design; metamaterials are the opposite, easy to design, but usually difficult to obtain. We proposed a strategy for development of new functional materials by merging of metamaterials and conventional materials. Based on this approach, we have developed dielectric electromagnetic metamaterials, natural abnormal electromagnetic media, and a series of conventional materials based on the idea of metamaterial design. A new concept, generalized metamaterials, is formed on this basis, to expand the scope and significance of metamaterials, and provide a new way for improving properties of materials.

Key words: metamaterials; material design; functional materials; conventional materials; meta-atom

1 前 言

进入 21 世纪以来, “超材料”作为一种新的概念进入了人们视野, 引起了广泛关注, 并成为跨越物理学、材料科学和信息科学等学科的活跃的研究前沿。Metamaterial 一词是由美国德州大学奥斯汀分校 Walser 教

授于 1999 年提出, 用来描述自然界不存在的、人工制造的、三维的、具有周期性结构的复合材料^[1]。十几年来, 以左手材料、“隐身斗篷”、完美透镜等一大批超材料相继出现^[2-4], 其重大科学价值及其在诸多应用领域呈现出的革命性的应用前景得到了世界各国科技界、产业界、政府以及军界的密切关注。美国国防部专门启动了关于超材料的研究计划, 将其列为“六大颠覆性基础研究领域”之一。美国最大的 6 家半导体公司, 英特尔、AMD 和 IBM 等也成立了联合基金资助这方面的研究。欧盟组织了 50 多位相关领域顶尖的科学家聚焦这一领域的研究, 并给予高额经费支持。日本在经济低迷之际出台了一项研究计划, 支持至少两个关于超材料技术的研究项目, 每个项目约为 30 亿日元。超材料被《今日材料》杂志

收稿日期: 2018-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51788104, 51532004, 90922025, 51032003, 11274198); 国家“863”计划资助项目(2012AA030403)

作者简介: 周 济, 男, 1962 年生, 中国工程院院士, 博士生导师, Email: zhouji@tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.07.01

评选为材料科学领域“50 年中的十项重大成果”之一^[5]，被《科学》杂志列为“21 世纪前十年自然科学领域的十项重大突破”之一^[6]。

然而，迄今为止，学术界尚未对“超材料 (metamaterial)”的范畴概念形成共识，各种文献中给出的超材料定义也不尽相同，维基百科中对超材料的定义则一直处于不断更新的状态。早在十年前，作者课题组提出了超材料的 3 个重要特征^[7]：① 通常是具有新奇人工结构的复合材料；② 具有超常的物理性质；③ 其性质往往仅源于决定于其中的人工结构，而非构成该人工结构的材料自身。这 3 个特征在过去十多年中被学术界广泛采纳并作为超材料的判据，频现于各种科学文献中。

与此形成对比的是作者课题组的研究工作，十年来，作者课题组致力于超材料与常规材料融合的研究，先后解构了超材料的 3 个基本特征，在此基础上构建了具有更宽范畴的广义超材料概念，这些进展也得到了国际同行的认同。

超材料与常规材料融合的基本学术思想如图 1 所示。如果将严格意义上的超材料看成是一种特殊材料的话，这类材料与常规材料的界面是非常清晰的。超材料是人工设计的材料，其功能主要来源于人工结构，而与源于自然形成的、基于自然结构 (原子、分子、晶格、化学键等) 的常规材料完全不同。两类材料的优点和缺点也完全不同，常规材料源于自然，易于获得，但难于设计和剪裁；超材料则刚好相反，易于设计和剪裁，但不一定容易获得。鉴于此，作者课题组提出了通过超材料与常规材料的融合构建新型功能材料的思想，在这一思想的指导下，先后率先发展出了介质基电磁超材料、本征型超材料介质及若干种基于超材料原理的“常规材料”。

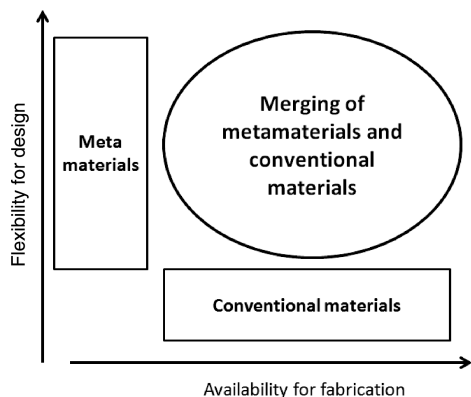


图 1 超材料与常规材料融合思想示意图

Fig. 1 Schematic of the merging of metamaterials and conventional materials

2 介质基电磁超材料——依赖于基体性质的超材料

电磁超材料的主流技术基于英国科学家 Pendry 提出的以金属谐振单元作为“人工原子 (meta-atom)”的阵列结构^[8]，人工原子在谐振频率附近产生超常电磁波响应，使整个阵列 (超构材料) 呈现出超常的宏观电磁参数。然而，随着超常电磁介质向高频化和器件化发展，上述以金属结构为主体的材料遇到了一些内在问题，包括：① 损耗问题：金属中涡流损耗与频率平方成正比，频率增加使超构材料的电磁波传输损耗急剧增大；② 方向性问题：金属谐振结构通常只在特定传输和偏振方向上有超常电磁响应，而实现各向同性难度较大；③ 可调性问题：单纯的金属结构难于实现在外场下性能可调，限制了其器件化；④ 制造技术制约：人工原子的尺寸应远小于电磁波波长，以满足连续介质近似，因此光频超构材料的单元尺度要求在纳米尺度，其制备触及到了微纳加工的技术极限。

为了从根本上解决上述问题，作者课题组提出了用非金属 (介质) 材料构筑电磁超材料的设想，并于 2008 年报道了国际上首例三维各向同性的陶瓷超材料 (如图 2 所示)^[9]。该材料的设计基于米氏 (Mie) 谐振理论：亚波长介质颗粒与电磁波相互作用时，介电极化导致的位移电流在一些特定频率下形成电偶极子、磁偶极子以及更高次的多级谐振模态，其谐振特征取决于介质的复介电常数、复磁导率以及单元的几何参数 (图 2a)。如果介质材料本身满足一定要求 (如低介电损耗)，则能够在谐振频率附近产生超常电磁响应。利用高介电常数、低介电损耗的钛酸锶钡 (BST) 陶瓷正方体谐振单元作为人工原子，置入高分子框架中，组装成三维各向同性阵列 (即陶瓷超材料，如图 2b 所示)。实验结果表明，非磁性的介电颗粒在电磁波诱导下呈现出强烈的磁响应，其一级谐振可等效为磁偶极子，超构材料在谐振频率附近呈现反常磁导率。引入负介电常数组分 (如金属线) 则可实现左手性传输 (波动与能量方向相反) (图 2c)。在此基础上，作者课题组建立了 Mie 谐振超构材料中电磁波传播及其与介质颗粒相互作用的物理模型，构建了具有普适性的 Mie 谐振超构材料设计方法^[10]。

介质超材料中无涡流损耗，因此可以从根本上解决超材料中电磁波传输困难的问题。与金属基超材料相比，介质结构单元更简单，可采用不同尺度纳米微球作为人工原子，因而无需“自上而下”的微纳加工技术，而可以采用一些“自下而上”的软化学方法 (如自组装) 来实现光学超材料的制备，从而避开微纳加工技术的困难。在

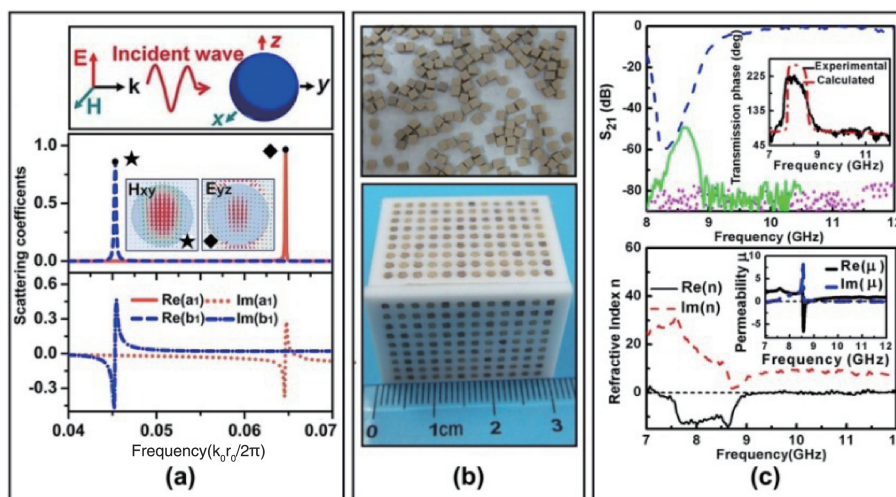


图 2 基于陶瓷谐振单元的介电超材料^[9]: (a) Mie 谐振及其产生的超常电磁响应, (b) BST 陶瓷谐振单元及其组装成的超材料, (c) 该超材料的透射及折射率谱

Fig. 2 Dielectric metamaterials based on ceramic resonance unit^[9]: (a) Mie resonance and its electromagnetic response, (b) ceramic BST meta-atom and metamaterial, (c) transmission and refraction spectra of metamaterial

过去的 10 年中, 作者课题组的研究工作得到了国际同行的广泛关注和追随, 介电超材料迅速发展成为电磁超材料的重要分支。

值得指出的是, 上述介电基超材料不再满足“超材料的性质主要取决于人工结构而非构成其结构的材料”这一要求, 因为谐振单元(人工原子)的谐振特性取决于介电材料的介电常数和磁导率。而恰恰是这样的特点, 为扩展这类材料的性质提供了条件。由于一些具有敏感特性的非金属材料的介电常数和磁导率可随外场(电场、磁场、温度等)而改变, 为实现超材料的可调提供了条件。

3 自然超常介质——无人工结构的“超材料”

Metamaterial 的概念被提出后, 人工谐振结构作为产生超常电磁响应的有效机制, 逐渐成为超常介质研究的固定模式。作者课题组从材料科学的角度提出一种逆向探索思路: 非金属材料丰富的微观结构中有可能有类似的超常电磁响应机制。基于该思路, 通过理论和实验研究发现了多种本征型超常电磁响应。

(1) 从磁化铁氧体中电磁波横向传播有效磁导率 $\mu_{\text{eff}}(\omega)$ 的频散关系出发, 率先提出了磁等离子体频率附近超常磁导率的原理。实验发现了钇铁石榴石等微波铁氧体在磁场作用下的异常 μ 值。利用铁氧体作为磁响应单元, 发展出了一系列超常电磁介质^[11, 12]。

(2) 在晶格动力学理论的基础上, 提出了利用极性晶格共振(光学声子)实现红外频段超常电磁响应的物理机制, 建立了典型结构中组成与超常 ϵ 值的关系。采用萤

石结构固溶体组分的梯度变化设计出了首例无人工结构的电磁隐身斗篷^[13]; 采用声子谐振单元与 Mie 谐振单元的复合, 首次实现了 THz 频段的全介电左手材料^[14]。

(3) 利用半经典理论对晶体中稀土离子电子跃迁过程的分析, 建立了电偶极跃迁和磁偶极跃迁导致超常 ϵ 和 μ 的理论模型, 发现了电子跃迁频率附近的光频超常电磁响应。预言了 Sm^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 晶体等体系的负折射特性^[15]。

(4) 在自然材料(石墨单晶)中发现了非正定介电响应及其导致的负折射行为(如图 3 所示)^[16]。此后又在 MgB_2 单晶、铜基高温超导体等无机晶体中发现了类似现象。在此基础上提出了自然双曲线型介电响应的 3 种物理机制(Drude-Drude 型、Drude-Lorentz 型和 Lorentz-Lorentz 型), 并给出了超常响应与材料学因素的关系^[17], 为探索自然非正定介质提供了理论指导。

上述自然材料中超常电磁响应的发现, 不仅对于简化超常介质的结构、降低其设计和制备难度有重要意义, 也打破了超常电磁性质必须通过人工结构获得的概念。尽管这类材料不属于传统意义上的 metamaterial, 但由于其具有超材料所特有的超常性质, 依然被国内外学者认为是“自然超材料”, 如 *Nature Photonics* 杂志以“Metamaterials: naturally hyperbolic”为题, 发表文章评论作者课题组和德国的一个课题组的相关工作^[18]。

4 基于超材料设计方法的常规材料——用人工结构实现自然材料的功能

常规材料的性能主要取决于材料的自然结构, 如原

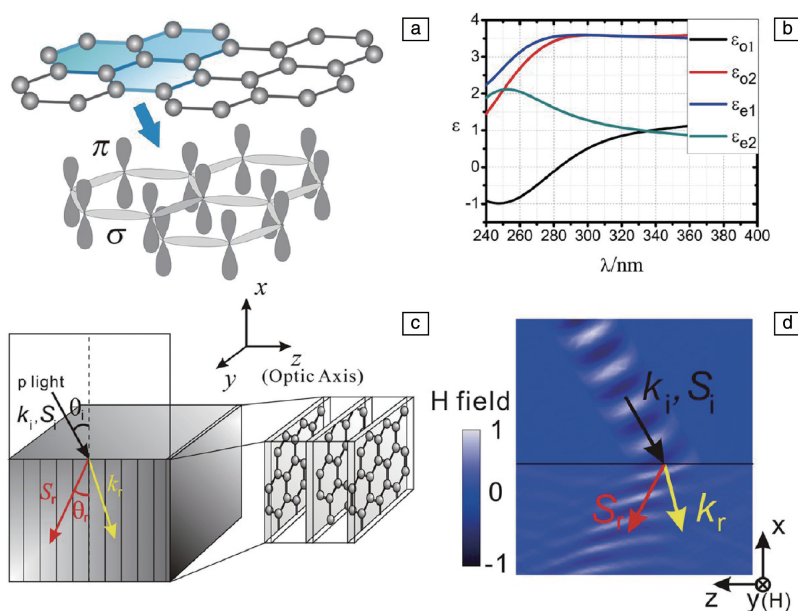


图3 石墨单晶双曲线(非正定)型介电性质及其负折射行为^[16]: (a)材料的价键结构的二维特性及由此引起的电子运动行为的强各向异性; (b)实际测得的垂直和平行于层方向的介电常数, 其中在部分频段两个方向呈现相反符号; (c)实现负折射时的入射光与晶体结构的关系; (d)负折射现象

Fig. 3 Indefinite properties of graphite^[16]: (a) the crystal and bond (π , σ) states of graphite; (b) spectral dependence of the anisotropic dielectric constants of graphite, graphite is a hyperbolic medium in the wavelength range 240~280 nm; (c) the orientation of graphite leading to the negative refraction; (d) simulation results of the negative refraction in graphite at 254 nm

子结构、电子结构、分子结构、化学键结构、晶体结构、晶界结构等。随着材料科学和技术的进步, 对这些结构的操控能力逐渐增强, 材料的性能不断提高, 越来越趋近于材料的自然极限。与此同时, 自然单元和结构之间在微观尺度上相互关联, 相互影响, 也决定了人们无法随心所欲地对影响材料性能的诸多因素实现精准操控。因此, 探索突破常规功能材料自然极限的新途径已成为材料科学发展中迫在眉睫的问题。超材料结构单元简单, 易于被操控, 因此可望成为突破常规材料功能极限的一种途径。

为此, 作者课题组将超材料的设计方法引入到了常规材料的构筑中, 先后发展出了微波巨磁介电超材料、各向同性负热膨胀率材料、超材料全光开关以及人工非线性光学材料等新型材料。

4.1 微波巨磁介电超材料

在微波频率下介电常数可调的电介质是频率捷变技术的关键材料, 在雷达防干扰、导弹防干扰跟踪等领域具有重要的应用价值。然而, 自然材料中能在微波频段下实现介电常数可调的材料很少、调制难度非常大。常规的方法是利用铁电薄膜在高电压下对铁电畴的调制来获得, 其介电常数的可调范围非常小。作者课题组利用介质基超材料原理, 利用米氏谐振和铁磁共振的耦合,

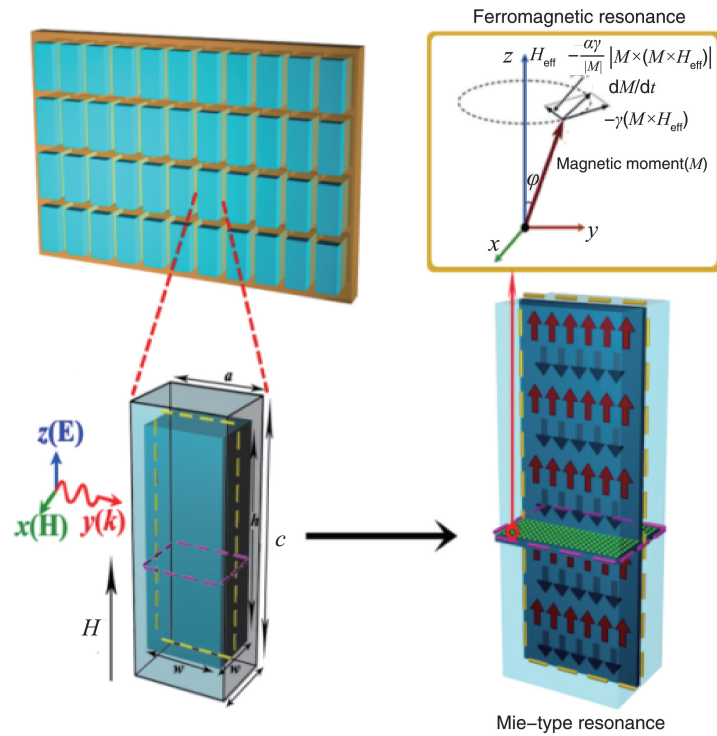
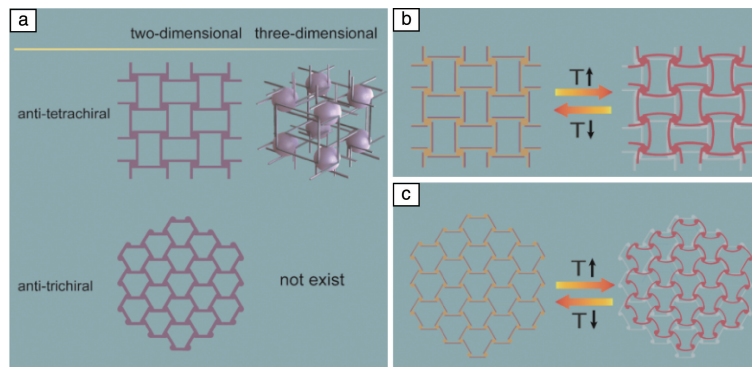
获得了磁场下介电常数大范围可调的铁氧体基超材料(如图4所示)^[19]。

4.2 各向同性负热膨胀超材料

负热膨胀材料是指在一定的温度范围内平均线膨胀系数或体膨胀系数为负值的一类化合物, 这类材料在精密机械和各类结构工程有重要的应用价值。自然界中这类材料较少, 一般负热膨胀率的绝对值很低, 且多是各向异性的(即在某些方向膨胀率为负, 其它方向为正)。作者课题组利用简单的机械原理, 构造了具有大负热膨胀率的各向同性超材料^[20](人工结构单元如图5所示)。

4.3 超材料全光开关

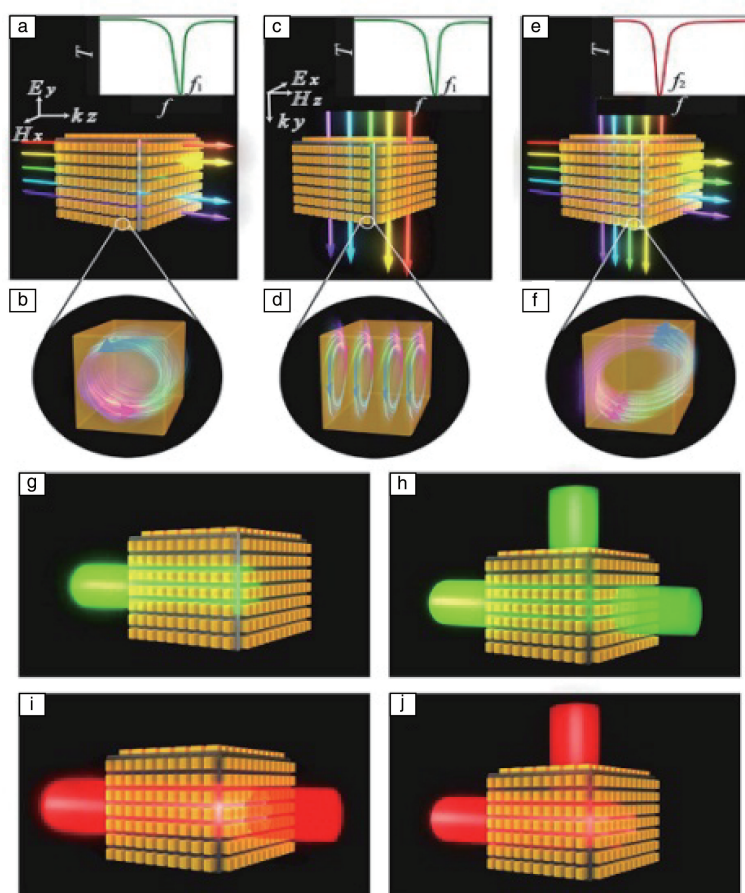
全光开关是全光信息技术中的核心器件, 也是目前制约信息技术“全光化”的主要瓶颈。尽管从原理上人们可以利用非线性光学获得光控光的功能, 但光学非线性过程需要高功率的激光来驱动, 且需要一定的响应时间, 使得开关功率和速度制约了这类器件的应用。作者课题组提出了利用介质超材料中谐振频率耦合实现全光开关功能的新原理(原理如图6所示), 能够在不改变材料特性、而仅仅改变超材料特性(谐振模态)的情况下实现无非线性光学过程参与的全光开关功能, 从而使驱动功率大幅降低, 开关速度大幅提高^[21]。

图 4 微波巨磁介电超材料原理示意图^[19]Fig. 4 Schematic of principle of microwave giant magneto-dielectric metamaterials^[19]图 5 各向同性负热膨胀超材料示意图^[20]Fig. 5 Meta-atom of isotropic negative thermal expansion metamaterials^[20]

4.4 人工非线性光学超材料

光学非线性作为一种强光与物质相互作用产生的普遍性的物理效应，在激光技术、光通讯和光信息技术等颠覆性技术领域发挥了至关重要的作用。然而，由于缺乏描述自然非线性过程的清晰物理图像，非线性光学材料的探索长期处于定性或半定量阶段。实现一种可精确预测和精准设计的人工光学非线性材料，成为一个极具挑战且富有前景的课题。作者课题组提出了一种人工非线性光学机制，通过一个巧妙设计的人工超构分子

(metamolecule)内部电场和磁场的耦合，打破了材料物理环境的空问对称性，从而实现了人工设计的光学非线性。其非线性完全源于人工超构分子，而无需自然光学非线性材料参与，因此可以通过改变人工结构，对所产生的光学非线性进行精确的设计和调控^[22]。该人工非线性理论的物理过程明确且清晰，通过适当的缩放超构分子结构的几何尺寸，在微波到红外波段均可以产生明显的光学非线性，使得光学非线性具有了前所未有的设计自由度。

图6 超材料全光开关原理示意图^[21]Fig. 6 Schematic of principle of metamaterial all-optical switching^[21]

5 结 语

通过超材料与常规材料的融合,作者课题组突破了超材料的原有框架,发展出了三大类新型功能材料。这三大类功能材料不再同时满足作者课题组早期提出的超材料的三大重要特征(即人工结构、自然材料不具备的超常性质以及性质与构成材料无关),但却在一些方面呈现

出较已有的超材料或常规材料更高的性能。这些融合型新材料为国际超材料同行所接受,形成了一个范畴更广阔的广义超材料家族(如图7所示),其科学内涵更丰富,潜在的应用范围更广阔,意义更深远。

致谢:相关工作得到了国家自然科学基金(项目号 51788104, 51532004, 90922025, 51032003, 11274198)和国家“863”计划(项目号 2012AA030403)的资助。感谢李龙土院士的长期支持。研究团队赵乾、孙竞博、赵宏杰、白洋、傅晓健、王睿、吴玲玲、文永正等对相关工作做出了贡献。

参考文献 References

- [1] Walser R M. *Electromagnetic Metamaterials* [C]. San Diego, United States: Proc Spie, 2001: 931-934.
- [2] Shelby R A, Smith D R, Schultz S. *Science* [J], 2001, 292(5514): 77-79.
- [3] Smith D R, Pendry J B, Wiltshire M C. *Science* [J], 2004, 305(5685): 788-792.
- [4] Schurig D, Mock J J, Justice B J, et al. *Science* [J], 2006, 314

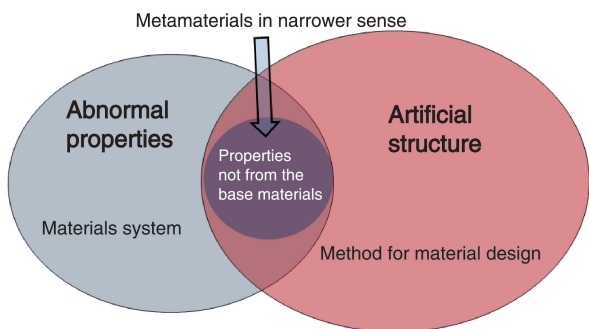


图7 广义超材料的范畴

Fig. 7 Domain of generalized metamaterials

- (5801): 977-980.
- [5] Wood J. *Materials Today* [J], 2008, 11(1-2): 40-45.
- [6] Service R F, Cho A. *Science*[J], 2010, 330(6011): 1622.
- [7] Zhou Ji (周 济). *Electronic Components & Materials*(电子元件与材料), 2008, 27(9): 1-4.
- [8] Pendry J B. *Physical Review Letters*[J], 2000, 85(18): 3966-3969.
- [9] Zhao Q, Kang L, Du B, et al. *Physical Review Letters* [J], 2008, 101(2): 027402.
- [10] Zhao Q, Zhou J, Zhang F, et al. *Materials Today* [J], 2009, 12(12): 60-69.
- [11] Zhao H J, Zhou J, Zhao Q, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 91(13): 131107.
- [12] Zhao H J, Li B, Zhou J, et al. *Optics Express* [J], 2011, 19(17): 15679-15689.
- [13] Wang R, Zhou J, Qiu X G. *Science Bulletin* [J], 2011, 56(13): 1318-1324.
- [14] Wang R, Zhou J, Sun C Q, et al. *Progress in Electromagnetics Research Letters* [J], 2009, 10(10): 145-155.
- [15] Fu X J, Xu Y D, Zhou J. *Progress in Electromagnetics Research* [J], 2013, 137(1): 475-485.
- [16] Sun J B, Zhou J, Li B, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2011, 98(10): 101901.
- [17] Sun J B, Litchinitser N M, Zhou J. *ACS Photonics* [J], 2014, 1(4): 293-303.
- [18] Narimanov E E, Kildishev A V. *Nature Photonics* [J], 2015, 32: 386-387.
- [19] Bi K, Guo Y S, Liu X M, et al. *Scientific Reports*[J], 2014, 4: 7001.
- [20] Wu L L, Li B, Zhou J. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 8(27): 17721-17727.
- [21] Liu X M, Zhou J, Litchinitser N, et al. *arXiv* [J], 1412.3338, 2014.
- [22] Wen Y Z, Zhou J. *Physical Review Letters*[J], 2017, 118: 167401.

(编辑 吴 锐)



特约撰稿人周 济

周 济:男,1962年生,清华大学材料学院教授、博士生导师。2017年当选中国工程院院士。1983年毕业于吉林大学电子科学系,1986年在中国科学院长春物理研究所获理学硕士学位,1991年在北京大学化学系获理学博士学位。长期从事信息功能材料的研究,在低温烧结软磁铁氧体和低温共烧陶瓷(LTCC)介质材料方面取得突破,解决了无源电子元器件片式化和集成的若干关键技术难题,为国内片式电感器和无源

集成产业的形成和发展做出了贡献;提出了通过超材料与自然材料融合构筑新型功能材料的思想,在此基础上率先发展出了非金属基超常电磁介质等一系列新材料。兼任中国电子学会元件分会主任委员、中国材料研究学会超材料分会主任委员、中国电子元件行业协会科学技术委员会副主任、中国仪器仪表学会功能材料分会副理事长、《电子元件与材料》编委会主任等。发表学术论文369篇,出版学术专著1部,授权发明专利41项。作为第一完成人获国家自然科学二等奖和国家技术发明二等奖各1项,并获教育部科学技术奖一等奖和中国电子学会电子信息科学技术奖一等奖各1项。获国家杰出青年基金、教育部“长江学者奖励计划”特聘教授、全国优秀科技工作者等荣誉称号。