

特约专栏

负介材料：超材料的分支

范润华^{1,2}

(1. 上海海事大学海洋科学与工程学院材料系, 上海 201306)

(2. 山东大学 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 山东 济南 250061)

摘要: 介电常数是材料的基本物性参数之一, 其值一直被认为正。受超材料的负物性参数启发, 作者研究组提出导体/绝缘体随机复合探索常规材料的“超常”性质, 建立了负介材料的原理框架和构筑策略, 形成了有别于其它超材料的一个特色分支。对于导体/绝缘体复合材料, 导电相含量超过但仍然接近逾渗阈值情况下, 绝缘基体中连通的导电相成为电感(L)功能体, 射频等离振荡这一自由电子集体行为导致负介电; 孤立的导电相则作为电容(C)功能体, 并通过 LC 谐振影响负介电行为。逾渗复合材料为负介性能调控提供了丰富的手段, 导电相可以是金属、碳材料等不同类别, 可以是颗粒、纤维、片层等不同形貌; 绝缘体可以是树脂, 也可以是陶瓷。相对于主要建立在阵列结构基础上的超材料, 负介材料是一个补充, 丰富了超材料的内涵。负介材料为电容器和电感器、微波吸收和衰减、天线等领域的选材用材提供了新的思路。

关键词: 超材料; 介电常数; 微波吸收; 电容器; 电介质

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)04-0313-06

Epsilon-Negative Materials: a Branch of Metamaterials

FAN Runhua^{1,2}

(1. College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

(2. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education), Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Dielectric permittivity, a fundamental parameter of materials, is generally considered to be positive for conventional materials. Inspired by the negative parameters in metamaterials, Fan and his co-workers focus on the negative permittivity of percolative composites consisting of conductive filler dispersed in the insulative matrix and pioneer the experimental and theoretical study on epsilon-negative materials. When the content of conductive fillers is above but still near the percolation threshold in the conductor-insulator composites, the negative permittivity will be achieved by the low-frequency plasmonic state in the conductive percolative network with inductive character, while the frequency dispersion of negative permittivity can be effectively adjusted by the LC resonance due to the capacitive character of isolated conductive fillers. Percolative composites provide a more flexible method for the design and regulation of epsilon-negative property because the conductive fillers have many choices in phases, metal or carbon, and in the morphology of sheet, fiber or particle. Moreover, polymer or ceramics can both serve as matrix. The epsilon-negative materials have potential applications in electromagnetic attenuation, capacitor, microwave antenna, and wireless power transmission.

Key words: metamaterials; permittivity; microwave absorption; capacitor; dielectrics

1 前言

材料的物性参数是选材用材的依据, 例如抗拉强度、泊松比、导热系数、电导率、磁导率、折射率等。这些参数通常都是正值, 而且高性能材料上述参数的量级往往也“高”。介电常数是材料的基本物性参数之一, 在电子元器件、微波器件等广泛应用的射频(1 MHz~100 GHz)频段, 介电常数用复数表示。材料的介电实部一直被认为正, 高介材料一直是电介质材料的重要发展方向^[1]。负

收稿日期: 2019-02-22 修回日期: 2019-03-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51871146); 上海市教育委员会科研创新计划自然科学基金重大项目(2019-01-07-00-10-E0053)

作者简介: 范润华, 男, 1970 年生, 教授, 博士生导师,
Email: rhfan@shmtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.04.01

介电常数早先未被注意, 近来被视为超构介质 (metamaterials, 也称超材料) 的典型性质。超材料在性能方面的特点是负的物性参数, 在结构方面的特点是相应于物理特征尺寸的周期性结构。清华大学周济最早在国际上开展超材料和常规材料的融合^[2-4], 十几年来已成为重要发展趋势: 一方面, 将常规材料引入超材料, 提升超材料的性质和功能; 另一方面, 发挥超材料的可设计优势重构常规材料, 结合超材料的负物性“超常”性能重新审视常规材料, 拓展材料性能空间。

关于周期性阵列构造的超材料及其负物性参数, 业已开展了大量研究, 常规材料的射频负介电行为报道较少。其它超材料的性质主要取决于阵列结构, 是一种“人工”性质, 而材料界更关注的是物相组成和微观组织。因此, 如果能从材料学角度, 基于材料“本征”性质实现负介电特性, 将会是一项非常有意义的工作。如果可以把某些超构介质看作是一类有序的导体/绝缘体复合结构, 那么导电相和绝缘相随机复合并对其微观组织进行调控, 无序的、随机复合的导体/绝缘体复合材料也有可能具有负介电等性能。基于上述思路, 作者研究组^[5-12]研究了这类常规材料的负介电性能, 建立了负介材料这一超材料分支。

2 导体/绝缘体复合构筑负介材料

导体/绝缘体复合材料两异质相的电学性质差异巨大, 属于逾渗复合材料。导电相为金属, 绝缘相为陶瓷的情况下, 这种复合材料事实上是工程上早已广泛应用的金属陶瓷, 可以采用粉末冶金或特种陶瓷工艺制备。图 1 是热压烧结制备的 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷微观组织, 照片中衬度浅的物相是 Fe ^[11]。 Al_2O_3 陶瓷基体中, 金属 Fe 导电相的连接和聚集随其含量变化很大。单相金属的射频负介电常数很难也没必要定量研究, 一般认为是个虚数, 即实部为量级很大的负值, 虚部为量级上比实部更大的正值。在陶瓷基体中加入金属, 当其含量达到一定临界值时, 复合材料的介电性能发生显著变化, 由类绝缘体性质转变为类金属性质, 这就是逾渗现象, 临界的金属体积分数称为逾渗阈值。逾渗阈值取决于金属的类别、形貌, 及其在陶瓷基体中的分布状态。

为了更好地控制微结构, 发展了原位制备技术。首先烧结制备多孔陶瓷, 然后采用液相浸渍技术将金属前驱体负载到多孔陶瓷中, 最后还原处理, 在陶瓷的孔壁上形成不同形貌的金属相^[6]。其特点是: 与通常的金属陶瓷制备工艺相比, 可以比较方便地对材料微结构进行

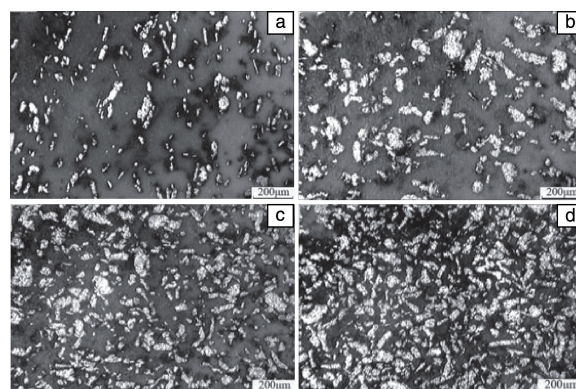


图 1 不同 Fe 含量的 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷光学显微照片^[11]

Fig. 1 Optical images of $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cermets with different Fe content^[11]

剪裁, 金属相的形貌、粒径可以比较方便地控制; 制备温度可以降低到 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 避免了金属与陶瓷两相的反应, 适用于更多种类金属陶瓷。图 2 为不同 Ni 含量 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的介电谱^[6], 由图可见, Ni 质量分数为 17% 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (图中的 Ni17), 其介电常数和氧化铝类似; Ni 含量增至 26% 时 (Ni26), 介电常数仍为正值, 但是数值增大, 频散变得显著。Ni 含量进一步增加至 31% 时 (Ni31), 较低频段介电常数为负值, 并在 530 MHz 附近出现法诺共振。可见, 体积分数逾渗阈值相应于该质量分数。Ni 含量进一步增加至 35% (Ni35), 复合材料的介电常数在整个测试频段均为负值。此外, 同样技术、不同工艺条件下制备的多孔化 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等复合材料中也发现了类似现象^[7]。

逾渗复合材料为负介性能调控提供了丰富的手段, 导电相可以是金属、碳材料等不同类别, 可以是颗粒、纤维、片层等不同形貌; 绝缘相可以是陶瓷, 也可以是树脂。与陶瓷基复合材料相比, 树脂基复合材料易于成型加工, 并可用于柔性器件。以聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 为基体, 加入不同体积分数的多壁碳纳米管 (MWCNTs) 作为功能体, 采用原位聚合工艺制备了 PDMS/MWCNTs 薄膜复合材料, 在 1 GHz 附近观察到了负介电常数^[10]。以丙烯酸聚氨酯为基体, 加入石墨烯作为电学功能体, 获得了具有良好柔韧性的树脂基复合材料, 其频散特性符合 Drude 模型。

此外, 值得指出的是, 浙江大学 Peng 等^[13, 14]多年致力于结构功能一体化超复合材料研究, 做出了开创性工作。该团队在树脂基体中利用铁磁金属线构筑低损耗负介材料, 通过改变构筑方式或金属线本身的性质对负介电行为进行调控, 技术路线与典型的纤维复合材料一致, 特别适合工程化。

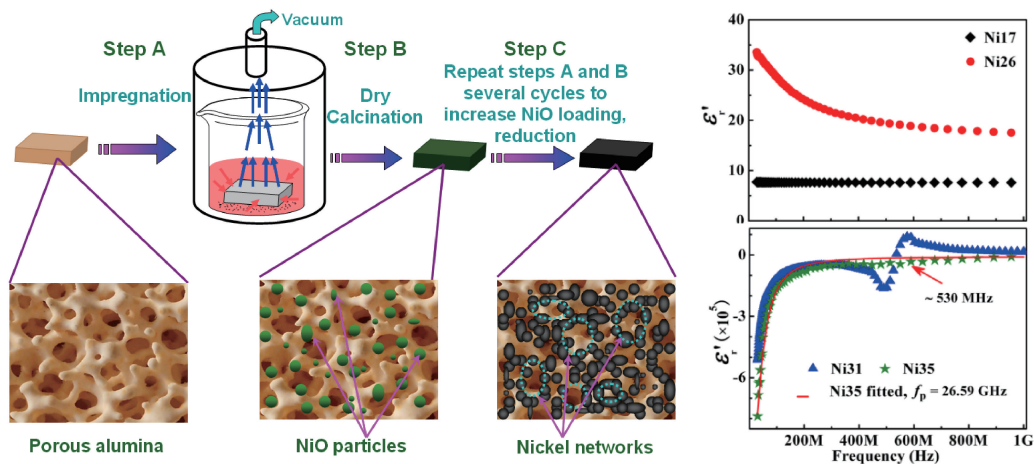


图 2 原位技术制备 Ni/Al₂O₃ 工艺流程示意图和介电谱^[6]

Fig. 2 Schematic of *in-situ* preparation process and dielectric spectra of Ni/Al₂O₃ composites^[6]

3 负介电机理

3.1 电感和电容功能体

在树脂或陶瓷绝缘基体中加入各种导电填料的逾渗复合材料，其介电性能研究已有很长的历史，为何这类材料可以具有超常的负介电行为？

Xie 等^[9]的研究发现，绝缘基体中连通的导电相形成逾渗网络具有电感效应(L)导致负介电，孤立的导电

相具有电容(C)效应并通过 LC 谐振影响负介电频散特性，从而明确了逾渗复合材料呈现负介电性能的微结构特征。图 3 是 FeSiB 非晶金属与环氧树脂所组成逾渗复合材料的显微结构与介电频谱。FeSiB 颗粒进行绝缘包覆作为电容功能体，形成逾渗网络的未包覆 FeSiB 颗粒作为电感功能体，两种功能体适配可以精确调控复合材料的负介电性能。

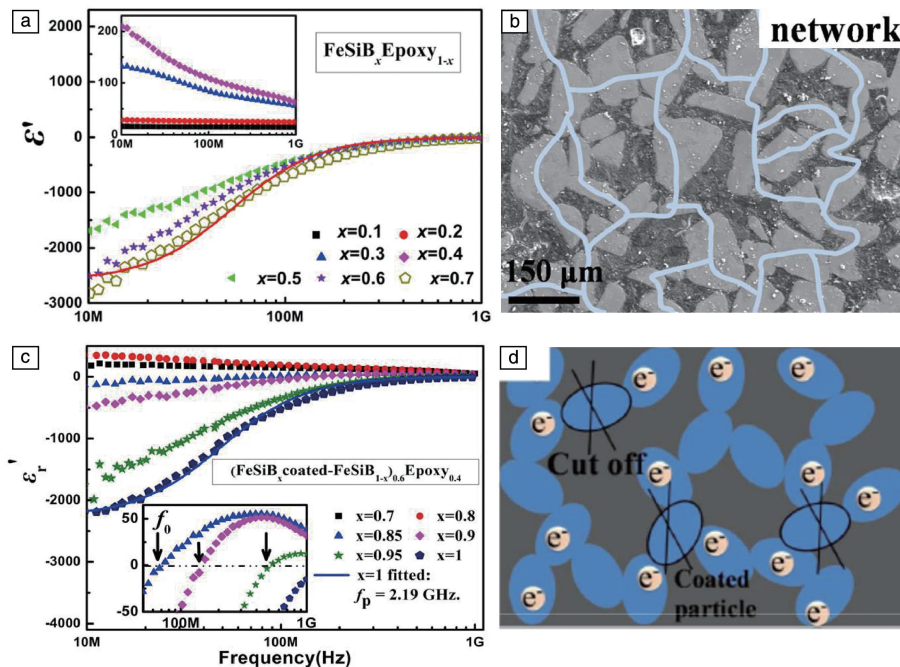


图 3 FeSiB/EP 复合材料两类功能体构筑与性能精确调控^[9]

Fig. 3 Construction and property manipulation of the two types of dielectric functional units in FeSiB/EP composites^[9]

3.2 体等离振荡

介电常数反映了材料存储电场能量的能力, 其值为负并不违反能量守恒定律。从另外一个角度看, 负介电常数是自由电子在交变电场中运动状态的描述。当自由电子在交变电场下简谐运动时, 任意时刻电场力的方向与电荷的运动方向均相反。也就是说, 材料内部的感应电场方向与外电场方向相同, 这就意味着负介电常数的产生。自由电子在交变电场下的这种简谐运动, 称为等离振荡, 用 Drude 模型描述^[5]:

$$\varepsilon'_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_D^2} \quad (1)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_{\text{eff}} e^2}{m_{\text{eff}} \varepsilon_0}} \quad (2)$$

其中, Γ_D 是阻尼因子, $\omega_p = 2\pi f_p$ 是角等离频率, f_p 是等离频率, n_{eff} 是等效电子浓度, m_{eff} 是等效电子质量, e 是电子电荷 (1.6×10^{-19} C), ε_0 是真空介电常数 (8.85×10^{-12} F/m)。可见, 负介电行为是金属等导体的固有属性。金属的等离振荡频率在光频附近, 低于该频率, 金属的介电常数为负, 所以负介电行为在光学或红外波段很常见, Drude 模型可以定量描述金属等导体在光学或红外波段的负介电常数。然而, 在频率远低于光频的射频频段, 单相金属的介电常数实部是量级为 10^8 的负数, 而虚部是量级更大的正值, 金属等导体的射频介电常数实际上是虚数。根据公式(1)和(2), 射频段有实际意义的负介性能, 需要材料的等效电子浓度降低到适中。有两种途径, 一种是电子浓度适中的半导体单相材料; 另一种就是导体/绝缘体复合材料, 在某种程度上相当于导体的自由电子浓度被绝缘体“稀释”, 达到适中的“等效”电子浓度。

等离振荡是载流子浓度的涨落。只有当载流子在复合材料内部能够自由运动, 不受到区域的限制时, 才能有载流子浓度的波动, 产生等离振荡效应, 从而表现出负介电行为。因此, 导电相的表面状态及其在绝缘基体中的分布状态对等离振荡效应有很大的影响。

3.3 材料学参量

由等离振荡理论可知, 负介电常数取决于两个材料学参量: 载流子浓度和载流子迁移率。在某一频段, 只有当载流子浓度达到相应量级时, 材料才会产生负介电现象, 但是载流子浓度过高, 会造成复介电常数为虚数, 因而材料载流子浓度需具有可调性; 载流子迁移率则影响损耗, 其值越高, 损耗越低。单相材料可以通过掺杂、能带工程调控载流子浓度; 对于复合材料, 可以将导电相与绝缘相异质混合作为调控手段。导电功能体本身决定了载流子迁移率和损耗机制, 其在基体中的含量和连通状态等因素决定了复合材料等效载流子浓度和相应的

负介电数值。

从逾渗复合材料的微观结构特征可知, 随着导电相含量的升高, 复合材料中形成逾渗网络, 产生负介电常数。增加导电相含量, 实质上是提高复合材料的等效载流子浓度。在可见光频段, 电子浓度区间是 $10^{21} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 单相负介材料通常为金属材料; 而在红外波段, 要求载流子浓度在 $10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之间, 一般为半导体或半金属材料。因此, 在设计负介材料时, 材料的载流子浓度需具有可调性。半导体可以通过 p 型或 n 型掺杂调控其载流子浓度, 金属材料能通过合金化的方式达到控制其载流子浓度的目的, 从而在可见光和红外波段调控负介电常数的数值和频散特征。

但是, 对于射频段负介材料, 要求载流子浓度更低 ($10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), 而金属的载流子浓度远高于此浓度范围。通过异质复合构建的逾渗复合材料解决了此问题。控制逾渗复合材料中导电相的含量, 可有效地控制复合材料的等效载流子浓度。同时, 导电相的几何构型也显著影响等效载流子浓度。当导电相呈低维度构型时, 即呈纤维状或片状时, 能使得等效载流子浓度降低。因此, 逾渗复合材料为载流子浓度的调控提供了丰富的手段。

在设计负介材料时, 除了考虑负介电常数的量级, 往往还兼顾到介电损耗, 这涉及到载流子迁移率, 其值越低, 损耗越高。低的载流子迁移率, 载流子在传输的过程中产生的碰撞越多, 将导致高的传导损耗。载流子迁移率主要受载流子的等效质量和散射概率影响。等效质量越大, 则迁移率越低。材料中的杂质和缺陷越多, 以及晶格振动越大, 则受到的散射的概率越高, 载流子迁移率越低。图 4 给出了各类单相材料的载流子浓度和迁移率^[15]。带间跃迁也将产生额外的能量损耗, 因此尽量选择具有高的载流子迁移率和低的带间跃迁损耗的材料。除了金属和半导体材料, 石墨烯由于具有高的载流

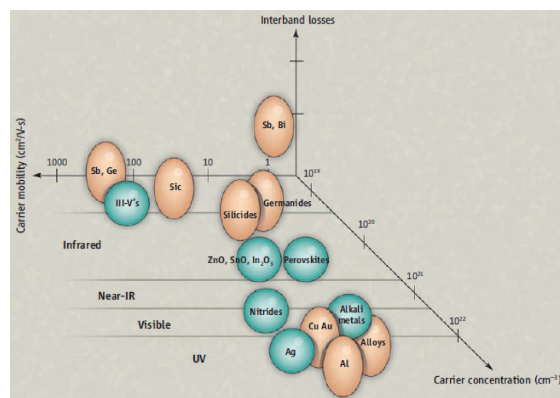


图 4 不同单相材料的载流子浓度和迁移率^[15]

Fig. 4 Concentration and mobility of charge carriers in different single phase materials^[15]

子迁移率($25\ 000\ \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)也被用作负介材料的功能体,能有效降低介电损耗。实际上,逾渗复合材料的等效载流子迁移率除了受导电相本身的载流子迁移率影响之外,其在基体中的含量和连通状态等因素也影响复合材料的等效载流子迁移率。例如,低维度的导电相可以限制载流子在某些方向的热运动,偏向于朝特定的方向运动,从而提高了其特定方向的等效迁移率。其次,导电相在逾渗复合材料中既呈连通态分布又有孤立态分布,仅连通的功能体相对复合材料的等效载流子迁移率有贡献。

4 讨 论

4.1 超材料的内涵

超材料一词中的“超”,并不是简单得意味着“超级”。超材料发端于电磁。追根溯源,从 Veselago 经典论文建立在负介电常数和负磁导率基础上的构想^[16],到 Pendry 提出金属阵列实现射频等离态真正开启超材料^[17],尽管未使用这个词,但是超材料的内涵仍不离其宗:一是负的物性参数,二是阵列结构。不过,在广义上,不必拘泥于兼具负参数和阵列结构。即便对于介电常数和磁导率,也不一定像最初的那样,要求在某频段同时为负。

经过多年的发展,超材料已涵盖电磁、光学、声学、力学、热学等领域,与光子晶体、等离基元相伴发展。与常规材料相比,超材料是一类通过精确设计的结构单元实现其负物性参数等超常性能的材料;受超材料启发而发展出的具有超常物性的常规材料在广义上也被纳入超材料范畴^[18]。超材料的性能主要决定于人工结构,其设计摒弃了基于自然结构的材料基因,而是通过精确加工的微纳甚至更大尺度结构单元重构材料基因,简化了影响材料的因素,进而突破制约常规材料性能的极限,发展出某些新型材料^[2]。

4.2 单负与双负

介电常数和磁导率是基本电磁参数。单负是指只有一个电磁参数为负值的情况,而双负是指在某频段两者同时为负值的情况。双负情况下,材料会表现出许多诸如逆多普勒效应、逆契伦科夫效应和负折射率等独特的性质。应该更加重视单负材料研究,一方面其本身在无线电力传输、磁共振成像和电磁屏蔽等工程领域具有重要的应用前景;另一方面,可以通过对材料物相组成、微观结构及外加场的调控,在单负材料基础上获得双负性质。

4.3 负折射率和其它衍生特性

单负或双负衍生了诸多新颖特性。除了耳熟能详的

负折射率,也有强吸收、倏逝波等。负折射率是对透明、透波材料而言的,其关键是如何降低损耗。与此不同,吸波等损耗材料则谈不上负折射率。目前基于负参数的损耗和吸波研究较少。常规材料负介性质的发现,为微波吸收材料提供了新的思路。

4.4 近零电磁参数

研究超材料独特的电磁特性,不仅仅追求负的电磁参数,实际上正电磁参数接近零也是“超常”性质。负介材料的频散曲线中,存在跨零的频段,波长会扩展,空间场和时间场变量解耦,可以实现对波的控制^[19]。此外,正介电和负介电构建的叠层材料,有望在电子元器件应用方面取得重要突破^[12, 20, 21]。

4.5 电磁参数反演

复介电常数和复磁导率这两个电磁参数在微波段事实上密不可分,除非确保其中一个参数可以忽略,例如非磁性绝缘材料可以忽略磁导率,即 $\mu=1$ 。矢量网络分析仪测试电磁参数是由散射参量反演计算得到的,现有的反演方法不一定适用负参数情况。但是在低于 1 GHz 的频段,这两个参数可以利用阻抗分析仪、数字电桥分别测试,所得到的规律对于超过 1 GHz 的微波波段也是适用的,MHz 和 GHz 频段电磁性质都属于经典电磁学的范畴,物理本质相同。

5 结 语

新性能是材料科学持续不变的追求,负参数为新性能探索提供了空间。负介电常数、负磁导率是电磁超材料的主要特性,但其并非阵列结构超材料独有,常规材料也可以实现这类某些特性;超材料的物性参数也不一定限于负值,负参数也既可以涉及到单一参数又可以涉及到同时为负的多个参数;超材料既可以在红外、可见光波段,也可以在相对较低频的射频频段发展。

超材料着重通过结构来获得人工性质,常规材料从材料本征特性出发来实现负的电磁参数;超材料与常规材料的融合成为今后发展的趋势,充分结合超材料的“人工性质”与常规材料的“本征性质”。负介材料,作为“具有超材料某些性能的常规材料”,或者说“利用常规材料技术实现的超材料”,也许是这种融合的一个尝试。

参考文献 References

- [1] Zheng M S, Zheng Y T, Zha J W, et al. *Nano Energy*[J], 2018(48): 144–151.
- [2] Zhou Ji(周 济). *Merging of Metamaterials and Natural Materials*(超材料与自然材料的融合)[M]. Beijing: Science Press, 2016: 291.
- [3] Zhao Q, Kang L, Du B, et al. *Physical Review Letters*[J], 2008(101): 027402.

- [4] Wen Y Z, Zhou J. *Research*[J], 2019, DOI: 10.1155/2019/8959285.
- [5] Shi Z C, Fan R H, Zhang Z D, *et al. Applied Physics Letter*[J], 2011 (93): 032903.
- [6] Shi Z C, Fan R H, Zhang Z D, *et al. Advanced Materials*[J], 2012 (24): 2349–2352.
- [7] Shi Z C, Fan R H, Yan K L, *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2013(23): 4123–4132.
- [8] Xie P T, Zhang Z D, Wang Z Y, *et al. Research*[J], 2019, DOI: 10.1155/2019/1021368.
- [9] Xie P T, Wang Z Y, Sun K, *et al. Applied Physics Letter*[J], 2017 (111): 112903.
- [10] Sun K, Xie P T, Wang Z Y, *et al. Polymer*[J], 2017(125): 50–57.
- [11] Gao M, Shi Z C, Fan R H, *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2012(95): 67–70.
- [12] Shi Z C, Wang J, Mao F, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017(5): 14575–14582.
- [13] Estevez D, Qin F X, Luo Y, *et al. Composites Science and Technology* [J], 2019(171): 206–217
- [14] Qin F X, Peng H X. *Progress in Materials Science*[J], 2013(58): 183–259.
- [15] Boltasseva A, Atwater H A. *Science*[J], 2011(331): 290–291.
- [16] Veselago V G, *Soviet Physics USPEKHI*[J], 1968(10): 509–514.
- [17] Pendry J B. *Physical Review Letters*[J], 1996(76): 4773–4776.
- [18] Zhou Ji(周 济). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2018, 37 (7): 484–490.
- [19] Liberal I, Engheta N. *Science*[J], 2017(358): 1540–1541.
- [20] Liu C H, Behdad N. *Journal of Applied Physics* [J], 2013 (113): 064908.
- [21] Li Y, Engheta N. *Physical Review Applied*[J], 2018(10): 054021.
- (编辑 张雨明)