

Metamateriais Hiperbólicos

Gabriel dos Reis Trindade

(gabrieltrindade@usp.br)

Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil

24 de Novembro de 2020

Neste trabalho, busca-se entender a definição de um metamaterial a fim de compreender os materiais cujas superfícies de isofrequência possuem geometria hiperbólica. Assim, é apresentada uma classificação dos materiais baseando-se nos sinais da permeabilidade magnética e permissividade elétrica deles. Além disso, visando entender a dependência dessa última em relação à frequência da onda incidente, é utilizado o modelo de Lorentz para estruturas periódicas. Fundamentando-se nessa dependência, são explorados os possíveis materiais para a construção de metamateriais hiperbólicos em estrutura de super-rede em cada região do espectro de frequências. Não restringindo o método de fabricação desses metamateriais às super-redes, a estrutura de nanofios metálicos em dielétricos também é apontada como passível de apresentar superfícies de isofrequência hiperbólicas.

1 Introdução

Por mais que não existam restrições físicas para que certos materiais existam, alguns nunca foram encontrados na natureza. Outros, com propriedades particulares, são vistos em estruturas naturais extremamente pontuais. A busca pela síntese desses materiais levou à gênese do termo "metamateriais", em que o prefixo adicional introduz a ideia de que esses materiais têm propriedades além das convencionais.

Historicamente, em 1948, o pesquisador estadunidense Winston Kock sugeriu a construção de uma lente dielétrica mais leve produzida com base em um dielétrico artificial[1]. Mesmo Kock tendo adentrado o campo dos metamateriais mais cedo, o principal nome associado ao tema é o do físico russo Victor Veselago, que estudou, por volta de 1967, materiais que hoje são conhecidos como levógiros e, por vezes, levam seu nome, sendo chamados de meios de Veselago[1].

Atualmente, alguns dos metamateriais que estão atraindo a atenção de pesquisadores são os hiperbólicos. A geometria aberta de suas superfícies de isofrequência permite que ondas não suportadas no vácuo possam se propagar por esses materiais. Normalmente, eles são sintetizados em laboratório com o intuito de que haja maior controle dos parâmetros, contudo, existem metamateriais hiperbólicos naturais, como é o caso do grafite e do nitreto de boro hexagonal (h -BN)[2].

Assim, os metamateriais hiperbólicos apresentam propriedades eletromagnéticas extremamente interessantes de serem estudadas.

2 Noções relacionadas aos metamateriais

2.1 Definição de metamaterial

É fato que uma quantidade satisfatória de materiais podem ser sintetizados em laboratório, mesmo não sendo encontrados naturalmente, desde que não exista nenhuma lei física que impeça sua existência. Assim, diversas vezes os metamateriais são definidos, sem excessivo rigor, puramente como materiais com propriedades não encontradas na natureza. Contudo, materiais com índice de refração negativo são de fundamental importância no campo do estudo de metamateriais, sendo encontrados na superposição de estruturas oculares de invertebrados, como lagostas e mariposas [3, 4]. Assim, uma definição mais precisa é dada por Wenshan Cai e Vladimir Shalaev no livro "Optical Metamaterials - Fundamentals and Applications"[3], onde eles definem um metamaterial da seguinte maneira:

Um metamaterial é um material estruturado artificialmente que obtém suas propriedades a partir da estrutura da unidade, em vez dos materiais constituintes. Um metamaterial tem uma escala de não homogeneidade que é muito menor do que o comprimento de onda de interesse e sua resposta eletromagnética é expressa em termos de parâmetros de material homogeneizado. [3]

Dessa forma, utilizando o termo *meta-átomos* para se referir às componentes estruturais dos metamateriais, tem-se que a distância entre os primeiros meta-átomos vizinhos deve ser menor que o comprimento de onda incidente,

fazendo com que o material possa ser tratado como homogêneo macroscopicamente.

Os metamateriais não estão fora do domínio de explicação dado pelas equações de Maxwell. Uma onda eletromagnética, ao atravessar um material, transfere parte de sua energia para os constituintes dele. Assim, dipolos excitados na estrutura atômica criam um campo local. Nesse contexto, macroscopicamente, os campos incidentes se relacionam com os auxiliares através dos tensores de permissividade elétrica ϵ e permeabilidade magnética μ segundo as equações de Maxwell e, fora da escala de subcomprimento de onda, a radiação incidente não sente a inhomogeneidade da estrutura do metamaterial. Assim, globalmente, as respostas médias gerais dadas pelo material são descritas pelos parâmetros macroscópicos ϵ e μ .

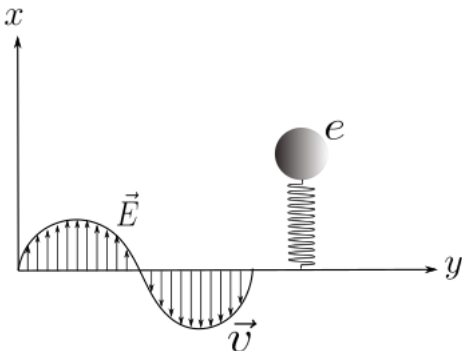
2.2 Causalidade e dependência de ϵ em ω

É fundamental citar os efeitos de causalidade sobre a permeabilidade e a permissividade do meio. A resposta ao campo externo aplicado \vec{E} sobre o material deve surgir após a aplicação desse campo. Assim, há um atraso entre os campos de excitação e o irradiado, de maneira que $\epsilon = \epsilon(\omega)$, em que ω é a frequência de \vec{E} . No caso de estruturas periódicas, isso pode ser entendido através do modelo de Lorentz, que considera átomos como osciladores harmônicos amortecidos forçados por \vec{E} e com constante de mola k_{mola} . Para elucidar a dependência entre ϵ e ω , considera-se que o campo elétrico tenha a forma $\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t} \hat{i}$. Dessa maneira, é possível escrever a equação do movimento para o j -ésimo elétron do sistema. Aqui, como primeira aproximação, pensa-se o núcleo como fixo e se usa que as restrições materiais do meio são lineares com a velocidade, ou seja, que a força dissipativa sobre o elétron é o produto entre seu deslocamento do equilíbrio e uma constante b_j . [5]

$$\frac{d^2}{dt^2} \mathcal{X}_j = -\gamma_j \frac{d}{dt} \mathcal{X}_j - \omega_{0j}^2 \mathcal{X}_j - \frac{e}{m} E_0 e^{-i\omega t} \quad (1)$$

Nessa equação do movimento, $\gamma_j := \frac{b_j}{m}$, $\omega_{0j}^2 := \frac{k_{mola_j}}{m}$ e \mathcal{X}_j é o deslocamento complexo da posição de equilíbrio.

Figura 1. Modelo de Lorentz para estruturas periódicas sob incidência de um campo elétrico [5]



Resolvendo a equação diferencial (1), obtém-se \mathcal{X}_j . Devido ao movimento dos elétrons, surgem momentos

de dipolo elétrico $\vec{p}_j = -e\vec{\mathcal{X}}_j$ e, conseqüentemente, uma polarização no material. Supondo que ele seja composto por N elétrons por unidade de volume e que f_j seja a fração de elétron com frequência natural ω_{0j} , é possível definir uma susceptibilidade elétrica complexa χ do material. Assim, como $\chi = \epsilon - \epsilon_0$, obtém-se uma expressão direta para a permissividade elétrica desse meio [5]:

$$\chi = \frac{Ne^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (2)$$

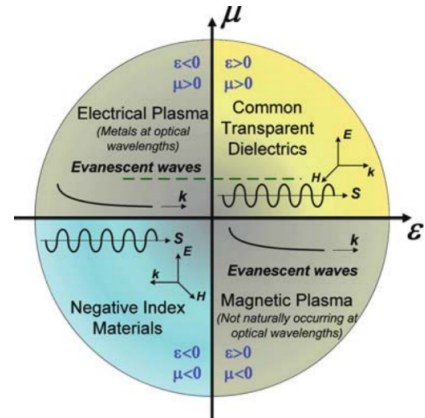
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 - \frac{Ne^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (3)$$

Esse modelo, aparentemente simplório, expressa a dependência frequencial dos parâmetros macroscópicos e expõe uma outra característica importante dos modelos matemáticos para muitos materiais: ϵ e μ não necessariamente estão restritos aos reais¹. Essa dependência em ω é fundamental em metamateriais hiperbólicos, por exemplo, já que é por meio dela que os materiais que vão o compor são escolhidos.

2.3 Classificação de metamateriais por meio de ϵ e μ

Como o comportamento macroscópico de materiais em resposta a campos externos é determinado por ϵ e μ , pode-se classificar os materiais segundo esses parâmetros. Abaixo está o espaço de parâmetros da parte real de ϵ_r e μ_r ² (cujo r do sub-escrito foi omitido nos eixos).

Figura 2. Espaço de parâmetros para a parte real de ϵ_r e μ_r [3]



Por análise das propriedades eletromagnéticas dos materiais, tem-se que:

¹O tratamento mais realístico dessa extensão de ϵ a valores complexos exige ferramentas mais avançadas, como as relações de Kramers-Kronig para o cálculo de χ , que podem ser encontradas em [6].

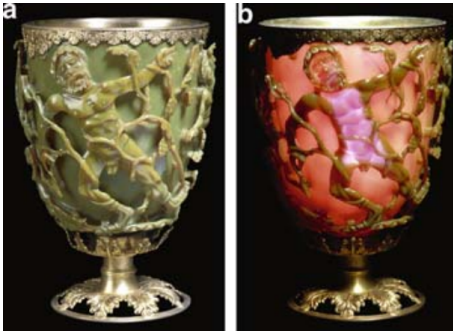
²O r no sub-escrito indica que o parâmetro é relativo ao seu valor no vácuo: $\epsilon_r := \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ e $\mu_r := \frac{\mu}{\mu_0}$.

- $\epsilon_r > 0$ e $\mu_r > 0$: Corresponde aos materiais convencionais transparentes, onde a solução da equação de onda para os campos externos \vec{E} e \vec{B} é oscilante.[3]
- $\epsilon_r < 0$ e $\mu_r > 0$: O campo elétrico induzido dentro do material tem sentido oposto ao do campo de excitação. O índice de refração $n := \sqrt{\epsilon\mu}$ do meio é puramente imaginário, a solução da equação de onda para o campo elétrico \vec{E} decai exponencialmente e nenhuma onda propagante é suportada nesse meio. Um exemplo de material com esta propriedade são metais nobres em frequências ópticas³[3].
- $\epsilon_r > 0$ e $\mu_r < 0$: O comportamento neste caso é análogo ao do caso anterior, porém, para o campo magnético no lugar do elétrico. Aqui, também, nenhuma onda propagante é suportada. Como exemplo de um material deste tipo, tem-se meios ferromagnéticos perto de uma ressonância[3].
- $\epsilon_r < 0$ e $\mu_r < 0$: Aqui, os valores negativos de permeabilidade e permissividade relativas produzem um comportamento específico. No terceiro quadrante de domínio dos parâmetros, n é real e o meio admite ondas propagantes. Neste caso, por exemplo, o campo magnético \vec{H} tem sentido oposto ao de \vec{B} e a expressão para $\vec{k} \sim \vec{E} \times \vec{B} = \mu\vec{E} \times \vec{H}$ segue a regra da mão esquerda, caracterizando os chamados meios de Veselago[3, 7].

2.4 Nota histórica sobre os metamateriais

É importante desconstruir o imaginário de que metamateriais começaram a ser produzidos recentemente. O termo é atual, contudo, sua fabricação já ocorria desde os primeiros séculos depois de Cristo. Como exemplo, tem-se a taça Lycurgus, feita de um vidro rubi com nanopartículas de ouro. Quando há luz incidente sobre esse artefato, ele pode ser visto como verde na luz refletida ou avermelhado na luz que atravessa o vidro. Dessa maneira, sua coloração depende da posição da fonte de luz branca e da posição do observador.[3]

Figura 3. A Taça de Lycurgus vista (a) na luz refletida e (b) na luz transmitida[3].



³Para a luz visível, o espectro de frequências ópticas vai de 400THz a 700THz.

3 Metamateriais hiperbólicos

3.1 Definição de metamateriais hiperbólicos

Metamateriais hiperbólicos consistem em materiais com extrema anisotropia e que combinam propriedades de dielétrico transparente e metais reflexivos. Dessa maneira, eles se comportam como dielétricos quando a luz os atravessa em uma direção e como metais quando ela atravessa na outra. Seu nome origina-se da forma que sua relação de dispersão possui, que é hiperbólica.

Devido à isotropia do vácuo e usando que nele a dispersão é linear, a relação $c = \|\vec{k}\| \omega$ é conhecida para uma onda eletromagnética que se propaga nele como vetor de onda \vec{k} . Dessa forma, é perceptível que as superfícies de isofrequência dele são esféricas, seguindo a expressão abaixo[8].

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{c^2}{\omega^2} \quad (4)$$

No caso anisotrópico, as direções de propagação não são equiprováveis e a esfera se deforma em um elipsoide. Nos materiais em que a isotropia é quebrada, ϵ e μ são grandezas tensoriais que assumem forma matricial diagonal como abaixo[2]:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$\mu = \begin{pmatrix} \mu_x & 0 & 0 \\ 0 & \mu_y & 0 \\ 0 & 0 & \mu_z \end{pmatrix} \quad (6)$$

Considera-se um meio que possui índice de refração diferente em um eixo⁴, chamado de eixo extraordinário, sobre o qual incide uma onda eletromagnética. Nesse meio, considerando o eixo extraordinário alinhado com o eixo z , pode-se denotar $\epsilon_{\parallel} = \epsilon_x = \epsilon_y$ e $\mu_{\parallel} = \mu_x = \mu_y$ para as componentes de ϵ e μ paralelas ao plano xy , respectivamente. Analogamente, utiliza-se a notação $\epsilon_{\perp} = \epsilon_z$ e $\mu_{\perp} = \mu_z$ para as componentes perpendiculares. Assumindo que os campos elétrico e magnético sejam da forma $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$ e $\vec{H} = \vec{H}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$ e que haja isotropia em relação à μ ($\mu_{\parallel} = \mu_{\perp} = 1$), a equação de onda nesse meio uniaxial é descrita por[2]:

$$\begin{cases} k_x(k_x E_x + k_y E_y + k_z E_z) = (k^2 - k_0^2 \epsilon_{\perp}) E_x \\ k_y(k_x E_x + k_y E_y + k_z E_z) = (k^2 - k_0^2 \epsilon_{\perp}) E_y \\ k_z(k_x E_x + k_y E_y + k_z E_z) = (k^2 - k_0^2 \epsilon_{\perp}) E_z \end{cases} \quad (7)$$

Onde k_0 é o vetor de onda no espaço livre ($k_0^2 = \omega^2/c^2$) e k_x , k_y e k_z correspondem às componentes x , y e z do vetor de onda \vec{k} , de maneira que $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. Assim, a relação de dispersão pode ser obtida através da solução do sistema de equações (7), tendo a forma[2]:

⁴Esses meios são chamados uniaxiais.

$$(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 - \epsilon_{\parallel} k_0^2) \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{\epsilon_{\perp}} + \frac{k_z}{\epsilon_{\parallel}} - k_0^2 \right) = 0 \quad (8)$$

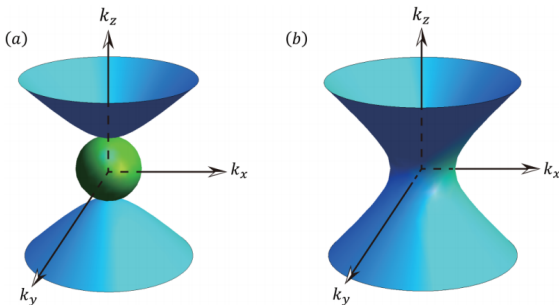
O termo dentro do primeiro parêntese corresponde a uma onda de polarização transversal-elétrica (TE) cujo campo elétrico é perpendicular ao eixo extraordinário. Esse termo corresponde a uma onda ordinária dentro do material, ou seja, uma onda com mesma velocidade em todas as direções. Já o termo dentro do segundo parêntese descreve uma onda com polarização transversal-magnética (TM) em que o campo magnético está contido no plano xy . Esse termo representa uma onda extraordinária, isto é, que viaja com velocidade dependente da direção da propagação dela no material[2].

3.2 Classificação dos metamateriais hiperbólicos

Analisando (8), é perceptível que, quando há intensa anisotropia e $\epsilon_{\perp} \cdot \epsilon_{\parallel} < 0$, a superfície de isofrequências do modo TM abre-se em um hiperboloide com eixo de simetria k_z . Esse hiperboloide pode se apresentar com apenas uma folha ou com duas, caracterizando materiais chamados do tipo I ou do tipo II:

- $\epsilon_{\perp} < 0$; $\epsilon_{\parallel} > 0$: Os modos TE e TM coexistem e as superfícies de isofrequência do modo transversal-elétrico são esfera. Já as superfícies de isofrequência do modo TM são hiperboloides de duas folhas. Materiais com essa propriedade são chamados de metamateriais hiperbólicos do tipo I ou metamateriais hiperbólicos do tipo dielétrico. [2]
- $\epsilon_{\perp} > 0$; $\epsilon_{\parallel} < 0$: O modo TE está ausente e as superfícies de isofrequência do modo TM se abrem em hiperboloides de uma folha. Os materiais com essa propriedade são chamados de metamateriais hiperbólicos do tipo II ou metamateriais hiperbólicos do tipo metal.[2]

Figura 4. Superfícies de isofrequência (a) para o modo TM (hiperboloide de duas folhas) e modo TE (esfera) de um material tipo dielétrico e (b) para o modo TM de um material tipo metal[2].



A escolha dos termos “tipo dielétrico” ou “tipo metal” não é ao acaso. Quando todas as componentes de ϵ são positivas, o material é um dielétrico, enquanto, se todas forem positivas, ele é um metal. Assim, os materiais do tipo II são mais reflexivos que os do tipo I, por exemplo,

já que possuem mais componente negativas da permeabilidade elétrica[3].

Em um limite teórico, esses materiais suportam ondas com vetores de onda infinitamente grandes, já que as superfícies de isofrequência deles não são fechadas. Dessa maneira, ondas cuja magnitude de seu vetor de onda é grande o suficiente para que elas sejam evanescentes e decaiam exponencialmente no vácuo são suportadas por esses materiais[3].

Devido ao princípio de dualidade dos campos elétrico e magnético⁵, a relação de dispersão para um meio com permissividade elétrica isotrópica ($\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\perp} = 1$) e $\mu_{\perp} \cdot \mu_{\parallel} < 0$ é análoga a (8) e dada por[2]:

$$(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 - \epsilon \mu_{\parallel} k_0^2) \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{\mu_{\perp}} + \frac{k_z}{\mu_{\parallel}} - \epsilon k_0^2 \right) = 0 \quad (9)$$

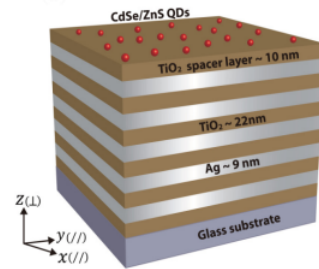
3.3 Como sintetizar metamateriais hiperbólicos

Substancialmente, existem duas maneiras práticas de se construir um metamaterial de dispersão hiperbólica: super-redes e nanofios metálicos em um dielétrico.

3.3.1 Super-redes

A explicação do primeiro método para a construção de metamateriais hiperbólicos utiliza, fortemente, a discussão feita em 2.2, uma vez que a escolha dos materiais que irão o compor depende do domínio de frequências em que se quer trabalhar. As super-redes consistem em multicamadas de películas finas de dielétricos e metais posicionadas alternadamente. A fim de manter a homogenização do material quando tratado macroscopicamente, a espessura das camadas deve ser muito menor do que o comprimento de onda da onda incidente. Devido à mudança de sinal da parte real de ϵ entre as interfaces das camadas, o efeito de extrema anisotropia produz uma relação de dispersão hiperbólica[8].

Figura 5. (a) Esquema ilustrativo de metamaterial hiperbólico em estrutura de multicamadas[2](modificado).



Como a permissividade elétrica depende da frequência ω da onda viajante, no espectro do ultravioleta, os principais materiais escolhidos para constituir a super-rede são ouro e prata junto à alumina (Al_2O_3). Para levar o espectro para o visível mantendo a hiperbolicidade da dispersão,

⁵O campo \vec{E} é dual ao campo \vec{H} . O artigo [9] explica esse princípio de dualidade.

precisa-se de um dielétrico de alto índice. Nesse contexto, costuma-se utilizar dióxido de titânio (TiO_2) e nitreto de silício (SiN). Já nas proximidades do infravermelho, é inviável compensar as propriedades reflexivas do ouro e da prata. Nesse caso, costuma-se utilizar nitretos de metais de transição e óxidos condutores transparentes, uma vez que possuem frequência de plasma⁶ menor. No infravermelho médio, usa-se, como componentes metálicos, semicondutores *III-V* dopados degenerativamente. Sua utilização não é feita para frequências mais baixas porque a dopagem pode dificultar o trabalho com os materiais em frequências próximas ao infravermelho, sendo melhores para o infravermelho médio. Já, para regiões de frequências da ordem de *THz*, o mais comum é utilizar super-redes de camadas de grafeno[8].

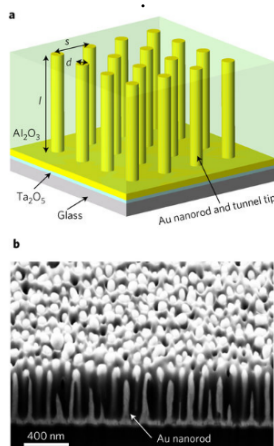
Tabela 1. Materiais utilizados para a construção de metamateriais hiperbólicos em cada região do espectro de frequências[8]

Região do espectro	Materiais
UV	Au/Al_2O_3 e Ag/Al_2O_3
Visível	Au/TiO_2 e Ag/TiO_2
Próximo do IF	TiN , ZrN , AZO , GZO e ITO
IF Médio	$InGaAs$, $AllnAs$ e SiC
THz	Grafeno

3.3.2 Nanofios metálicos em dielétrico

Uma outra maneira de construir esses metamateriais é não intercalar os metais e os dielétricos em camadas, mas colocar fios de metais da ordem de nanômetros em um dielétrico. O mais comum de se fazer em laboratórios é, novamente, usar o ouro e a prata, mas agora cultivados em um molde de alumina porosa. Esse tipo de metamaterial apresenta algumas vantagens em relação às super-redes, como baixas perdas e alta transmissão, por exemplo.

Figura 6. (a) Esquema ilustrativo de nanorods de ouro em alumina e (b) imagem microscópica dos nanorods de ouro [10](modificado)



⁶Sumariamente, frequência de plasma é um parâmetro que define a partir de qual frequência o material é transparente.

4 Conclusão

Os metamateriais se caracterizam por apresentarem propriedades encontradas em algumas ou nenhuma estrutura específica natural. A homogeneidade do tratamento macroscópico dos fenômenos eletromagnéticos nesses materiais é garantida devido ao fato da distância entre seus componentes ser muito menor do que o comprimento de onda da onda propagante. Dentre esses metamateriais, os hiperbólicos destacam-se por se comportarem como dielétricos em uma direção e como metais em uma direção perpendicular a essa. Sua anisotropia extrema produz superfícies de isofrequência hiperbólicas dentro de um intervalo de frequências. Isso permite que ondas evanescentes no vácuo possam se propagar no material, uma vez que o formato aberto do hiperboloide não coloca restrições sobre os possíveis valores para a magnitude do vetor de onda de uma onda com polarização transversal-magnética. Esses materiais podem ser sintetizados utilizando, por exemplo, uma estrutura de multicamadas de dielétricos e metais intercalados ou, então, nanofios metálicos em dielétricos. [11]

5 Bibliografia

- [1] F. Capolino, *Theory and Phenomena of Metamaterials*, Metamaterials Handbook (CRC Press) (2017).
- [2] Z. Guo, H. Jiang, H. Chen, “Hyperbolic metamaterials: From dispersion manipulation to applications,” *Journal of Applied Physics*, vol. 127, no. 7, p. 071101 (2020).
- [3] W. Cai, V. Shalaev, *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications* (Springer New York) (2009).
- [4] D. Stavenga, “Invertebrate superposition eye-structures that behave like metamaterial with negative refractive index,” *Journal of The European Optical Society-rapid Publications - J EUR OPT SOC-RAPID PUBL*, vol. 1 (2006 08), [Online]. Available: 10.2971/jeos.2006.06010.
- [5] K. D. Machado, *Eletromagnetismo Vol 3* (Todapalavra) (2014 Jan.).
- [6] M. I. Kozak, V. Zhikharev, P. Puga, V. Y. Loya, “The Kramers-Kronig Relations: Validation via Calculation Technique,” *IJISSET - International Journal of Innovative Science, Engineering Technology*, vol. 4 (2017 10).
- [7] C. Soukoulis, P. Markoš, *Transfer Matrix Studies of Left-Handed Materials*, pp. 99–108 (2006 03), [Online]. Available: 10.1007/978-3-540-45202-7_8.
- [8] X. Tong, *Functional Metamaterials and Metadevices*, Springer Series in Materials Science (Springer International Publishing) (2017).
- [9] D. I. Olive, “Exact electromagnetic duality,” *arXiv preprint hep-th/9508089* (1995).
- [10] P. Wang, A. Krasavin, M. Nasir, W. Dickson, A. Zayats, “Reactive tunnel junctions in electrically driven plasmonic nanorod metamaterials,” *Nature Nanotechnology*, vol. 13 (2018 02), [Online]. Available: 10.1038/s41565-017-0017-7.
- [11] “Metamaterials,” URL <https://xkcd.com/1351/>.