加热纳米硅/环氧树脂复合材料中的光学声子和声学声子探测

Bayan Kurbanova[1,*]、Vladimir Bessonov[1], Ivan Lysenko[2], Gauhar Mussabek[3], Ali Belarouci[4], Vladimir Lysenko[5], Yanwei Wang[6,7] 和 Zhandos Utegulov[1]

[1]物理系，理学与人文学院，纳扎尔巴耶夫大学，阿斯塔纳 010000，哈萨克斯坦[2]高技术研究所，基辅塔拉斯·舍甫琴科国立大学，沃洛迪米尔街 64/13，基辅 01601，乌克兰[3]物理与技术学院，阿尔法拉比哈萨克国立大学，阿拉木图 050040，哈萨克斯坦[4]里昂纳米技术研究所，UMR 5270，里昂国立应用科学学院，69100 维勒班，法国[5]光物质研究所，UMR-*5306*，里昂克洛德·贝尔纳大学/法国国家科学研究中心，里昂大学，*69622* 维勒班 Cedex，法国[6]化学与材料工程系，工程与数字科学学院，纳扎尔巴耶夫大学，阿斯塔纳 010000，哈萨克斯坦[7]能源与先进材料科学中心，阿斯塔纳国家实验室，阿斯塔纳 010000，哈萨克斯坦

*通讯作者： bayan.kurbanova@nu.edu.kz

理解光学声子和声学声子的热响应对于设计功能性聚合物纳米复合材料至关重要。我们采用拉曼光谱学和布里渊光谱学相结合的方法，在局部（激光诱导）和整体（平台控温）加热条件下，研究了硅纳米颗粒（Si NP）/环氧树脂复合材料（0.02–2 wt%）。拉曼光谱显示，局部加热会导致太赫兹纵向光学（LO）声子软化和谱线展宽，表明存在纳米尺度热点和界面散射。布里渊数据跟踪吉赫兹纵向声学（LA）声子，显示弹性和阻尼随温度和浓度变化而演变。对比两种加热方法揭示了孤立热吸收体、热渗流、声衰减和弹性均质化所对应的硅填充阈值。局部加热引起的声子软化和阻尼大于整体加热；在较高负载量下，热梯度和界面耗散会进一步放大这种差异。整体加热与黏弹性弛豫相关，并显示出在玻璃化转变附近增强的声衰减。结合有限元光热建模的拉曼测温使我们能够评估复合材料的热导率：当硅纳米颗粒含量从0.07 wt%增加至2 wt%时，热导率分别从0.09升至0.46 W/(m·K)，在2 wt%时优于碳化硅纳米线[D. Shen等，《科学报告》7, 2606（2017）]，尽管硅的体相热导率比碳化硅低3倍以上。然而，我们的纳米复合材料的有效热导率仍远低于块体硅，证实热传输由界面热阻而非填料热导率主导。我们的研究确立了硅纳米颗粒/环氧树脂作为一种界面工程化声子阻尼材料，其热导率可实现精细调控，并展示了多模态光谱学解析热声子过程的能力，这对振动阻尼和热管理材料具有重要意义。

聚合物纳米复合材料凭借纳米颗粒掺入所赋予的可调热传输 [1, 2] 和力学性能 [3 - 5]，已成为适用于热管理、传感、柔性电子和结构应用的多功能材料。这类混合系统构成了一类重要的多功能材料，其中纳米级填料会显著影响热传输、弹性和机械阻尼。环氧基纳米复合材料尤其适用于电子封装、热界面材料、结构胶粘剂、涂层和减振部件；在这些应用中，受控散热以及热负荷下的机械稳定性至关重要 [6]。在此类环境中，纳米颗粒负载量、分散情况以及聚合物–填料界面耦合共同决定稳态热导率和局部热生成条件下的动态热机械行为。

热固性聚合物通常比热塑性塑料更受青睐，因为其刚度和强度更高 [7]。在热固性聚合物中，环氧树脂凭借优异的力学性能、与各种增强材料的强黏附性 [8, 9], 以及在汽车工业、涂料和涂层应用中的广泛用途 [10, 11]占据主导地位。然而，环氧树脂的冲击强度和耐磨性有限，通常通过掺入增强填料加以改善。大多数环氧纳米复合材料依靠坚硬的陶瓷颗粒（例如二氧化硅、碳化硅、氧化铝、碳化钨）来提升力学、摩擦学和热性能 [12]。相比之下，硅纳米颗粒-环氧复合材料的热声子学和黏弹性行为，尤其是在局部加热与均匀加热条件下的表现，仍鲜有研究。

填充硅纳米颗粒的聚合物尤其受到关注，因为硅具有较高的本征热导率、明确定义的声子谱，并且与聚合物基体具有化学相容性。尽管人们已广泛致力于提升有效热机械性能，但对于光学声子和声学声子如何响应非平衡加热，仍缺乏根本性的认识。尽管在空间分布不均的热生成这一真实运行环境中，局部加热与整体加热条件下同时探测太赫兹光学声子和吉赫兹声学动力学具有重要意义，但此类分辨声子的研究仍十分罕见。

非弹性光散射光谱学为弥补这一知识空白提供了有力手段，可按频率分辨地观测随温度（T）和微观结构变化的晶格与力学动力学。拉曼散射可探测太赫兹光学声子、非简谐性、界面应变及局部温升；布里渊散射则可探测吉赫兹声学声子，并由此获得弹性模量、声速和声学阻尼。拉曼光谱已广泛应用于晶体硅和纳米结构体系 [13 - 22],, 以及聚合物纳米复合材料 [23]。布里渊光谱学是探测聚合物、纳米复合材料、玻璃、流体和生物材料中弹性性质与黏弹性性质的重要工具 [3, 5, 24 - 40] ，并日益被视为拉曼光谱的互补技术 [41]。

以往研究常将拉曼或布里渊推导出的 T 响应解读为等同于平衡加热 [42, 43], ，却忽视了在由界面热阻和黏弹性损耗主导的非均质纳米复合材料中，局部与整体热声子行为之间的差异。

在本研究中，我们结合拉曼和布里渊显微光谱学，首次展示了纳米硅/环氧复合材料中局部与整体热声子响应之间明显的解耦。我们确定了不同的、受浓度影响的阈值，这些阈值分别控制孤立纳米加热、热渗流、声学阻尼和弹性均质化，并将它们与热传输、声子寿命及黏弹性弛豫定量关联起来。

微波等离子体辅助法通过分解 SiF4 与 H2 的混合物，合成尺寸可控且结晶度高的 Si NPs。反应在一个 ~600 cm3 石英管中进行，采用以单脉冲模式运行的 2.45 GHz 磁控管（1.6 kW，5ms）。腔室压力保持在 700 Torr，H2/SiF4 比率为 6。SiF4 前驱体还可实现

同位素富集硅纳米颗粒的形成。制备的硅纳米颗粒的透射电子显微镜（TEM）图像和粒径分布分析如图 1(a) 所示。图 1(b) 展示了本研究采用的激光诱导（局部）和平台控制（整体）加热方法的示意图。

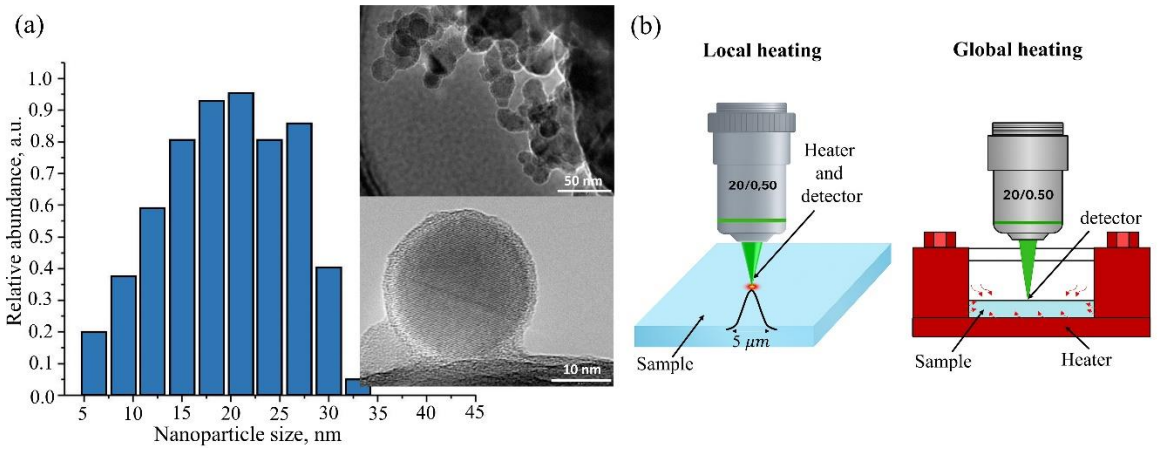

图1。（a）硅纳米颗粒尺寸分布直方图，以及纳米颗粒的低倍（上方插图）和高倍（下方插图）TEM 图像；（b）局部加热和整体加热方法示意图。

光学透明环氧树脂（Ultra Clear PRO，Epodex）用作基体。树脂与聚氧化烯胺固化剂按 2:1 的体积比混合，搅拌 15 分钟后转移至容量为 2.5 mL的聚乙烯容器中。将预定质量的硅纳米颗粒放入容器中，再加入环氧树脂，使总体积达到 2 ml。使用探头式超声仪以 70% 功率进行 3 分钟超声分散后，将混合物置于摇摆混合器上 48 小时，以确保均匀分散并完成固化。随后将样品静置数日，使其内部结构完全形成。

采用连续波、单纵模 532 nm 二极管泵浦固体激光器（Laser Quantum Torus）进行激光诱导局部加热的显微拉曼测量。使用 Nanofinder 30 共聚焦拉曼显微镜采集拉曼光谱，该显微镜连接一台 35 cm 光谱仪和一台 Andor iStar iCCD 相机。采用 1800 条纹/mm 的光栅，光谱分辨率为 ~1.4 cm^{-1}。

使用 Ansys Lumerical Heat 中实现的有限元建模（FEM）对光诱导热传输进行模拟。利用激光穿透深度值求解稳态傅里叶热传导方程，块体区域的网格尺寸为 0.01–0.5 mm，热点附近为 0.01–0.1 μm。空间 T 分布与拉曼测温结果相关联，并以复合材料热导率作为唯一拟合参数。光学穿透深度的评估见补充材料。

采用六程串联法布里–珀罗干涉仪（TFP-2，Table Stable Ltd.），在 180° 背向散射几何下进行显微布里渊测量。该干涉仪的自由光谱范围为 25 吉赫兹，激光器为 532 nm Verdi-G2 激光器。

在整体加热条件下进行拉曼和布里渊测量时，使用5× 显微物镜将激光束聚焦至直径为 ~ 5 μm 的光斑，入射功率为 0.7 至 26 mW，并根据 Si 负载量进行调整。整体加热实验中，使用 TS1500 加热台（Linkam）采集拉曼和布里渊光谱。分别通过洛伦兹拟合和沃伊特拟合提取拉曼和布里渊光谱峰的位置、线宽和强度。

所研究的硅纳米颗粒-环氧复合材料颜色逐渐变深，这一点可从图 2(a) 所示的照片中看出。在室温环境下测得的纳米硅/环氧复合材料的拉曼和布里渊散射光谱分别见图 2(b) 和图 2(c)，其中显示了不同硅纳米颗粒含量下、在 5 mW 和 9 mW 入射激光功率时的 LO Si-Si (.6 THz) 和 LA (0.GHz) 声子信号。拉曼光谱清楚地显示，加入硅后纳米复合材料的化学组成如何变化。随着硅含量增加，环氧基体的特征性 (C-H、C-O-C 和 CC) 拉曼峰逐渐消失。在硅含量较低时，Si–Si 拉曼模式迅速占据主导地位，这是因为晶体硅具有极大的拉曼截面、在可见光激发下产生共振增强散射，以及显著的局部场效应和光学加权效应；这些因素使拉曼强度随光极化率而非质量分数变化。

与此同时，随着纳米颗粒负载量的增加，LO 和 LA 声子模式均发生频率红移 [图 2(b,c)] 在基体中加入更多硅会削弱纳米复合材料的整体力学性能，这归因于硅-环氧树脂界面处的结合较弱。下文将结合图 4–6，讨论不同激光诱导的（局部）和整体（由载物台控制）温度下，Si 负载量对这两种声子模式的详细影响。

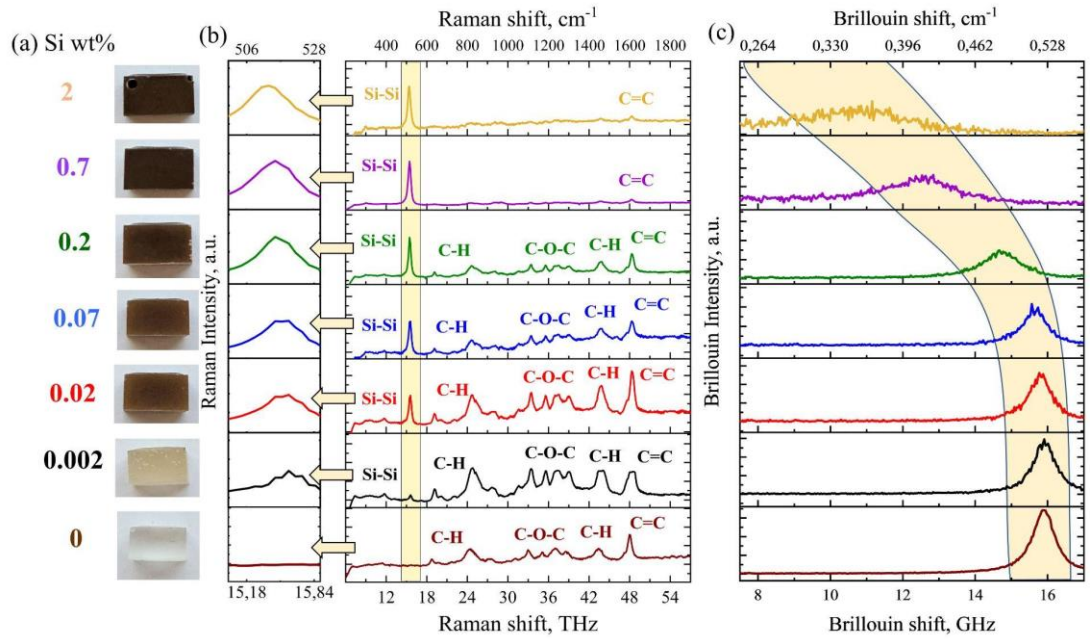

图 2. (a) 硅纳米颗粒质量分数逐渐增加（自下而上）的硅纳米颗粒–环氧复合材料照片。不同硅纳米颗粒负载量的硅纳米颗粒–环氧复合材料的室温 (b) 拉曼和 (c) 布里渊散射光谱，分别使用 5 mW（拉曼）和 9 mW（布里渊）入射激光功率测量。

Si–Si 纵光学（LO）声子（~15 太赫兹）和纵声学（LA）声子（~15.9 吉赫兹）模式以阴影带突出显示。

为确定含硅负载量的纳米复合材料的导热性能，采用拉曼测温结合光热有限元法。为此，通过监测激光诱导的 520 cm^{-1} 拉曼峰来确定激光加热下的局部 T，该峰对应于立方相硅纳米颗粒的纵光学声子模式，如图 3(a,b) 所示。随着局部和整体加热温度升高，拉曼频率向低频方向频移并且峰形展宽；而归因于环氧基体的C–H 模式（图 2b）则不表现出随温度变化的拉曼频移。利用斯托克斯和反斯托克斯拉曼峰的积分强度之比，估算激光引起的局部 T 增量[:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{(\alpha_I+\alpha_{AS})^3}{(\alpha_I+\alpha_S)} \frac{S(\omega_I,\omega_S)}{S(\omega_I,\omega_{AS})} e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} \quad [1]$$

其中，I_S 和 I_{AS} 分别为相同入射激光功率下斯托克斯带和反斯托克斯带的强度。该比值与玻尔兹曼因子成正比，$e^{k_B T}$，ω_0 为光学声子频率；ω_S,ω_{AS}和 ω_I 分别为斯托克斯、反斯托克斯和入射光子的频率；α_S , α_{AS} 和 α_I 为光吸收系数；$S(\omega_I, \omega_S)$ 和 $S(\omega_I, \omega_{AS})$ 分别为斯托克斯侧和反斯托克斯侧非弹性散射光子的拉曼散射截面。

通过拉曼测温结合有限元建模（图 3a）测量了纳米复合材料中依赖于 Si 负载量的光诱导局部温度，并将其绘制为径向温度分布（图 3(c-f)）。随着 Si 纳米颗粒负载量从 0.07 增加至 2 wt%，热导率从 0.09±0.03 W/(m·K) 提高到 0.46±0.07 W/(m·K)（图 3，表 S1）。这代表了 ~3.4× 的提升，但纳米复合材料的热导率仍比块体硅（145 W/(m·K)）~ 600× 低，并比纯环氧树脂（0.2 W/(m·K)） ~2.3× 高 [2]。热传输主要受硅纳米颗粒/环氧界面处的界面热阻控制，而非由硅的本征热导率决定；对于具有较高比表面积的 ~20 nm 纳米颗粒而言，这是预期结果。晶态–非晶态界面处的声子散射占主导地位 [43]。

仅添加 2 wt% 的填料，我们的增强效果就与此前报道的环氧树脂/碳化硅纳米线（NWs）在 3.0 wt% 时达到的 0.449 W/m·K（提升 106%）相当，并优于相同浓度下的环氧树脂/碳化硅微粒（MPs） [1]。鉴于块体碳化硅的本征热导率超过块体硅的三倍，这一表现尤为值得关注。在充分表征界面效应的情况下，低浓度的硅纳米颗粒也能成为高效的热改性剂。若要进一步提升性能，则需要采用表面功能化等界面工程手段来降低卡皮查热阻[44] ，并更好地利用硅的本征热导率。

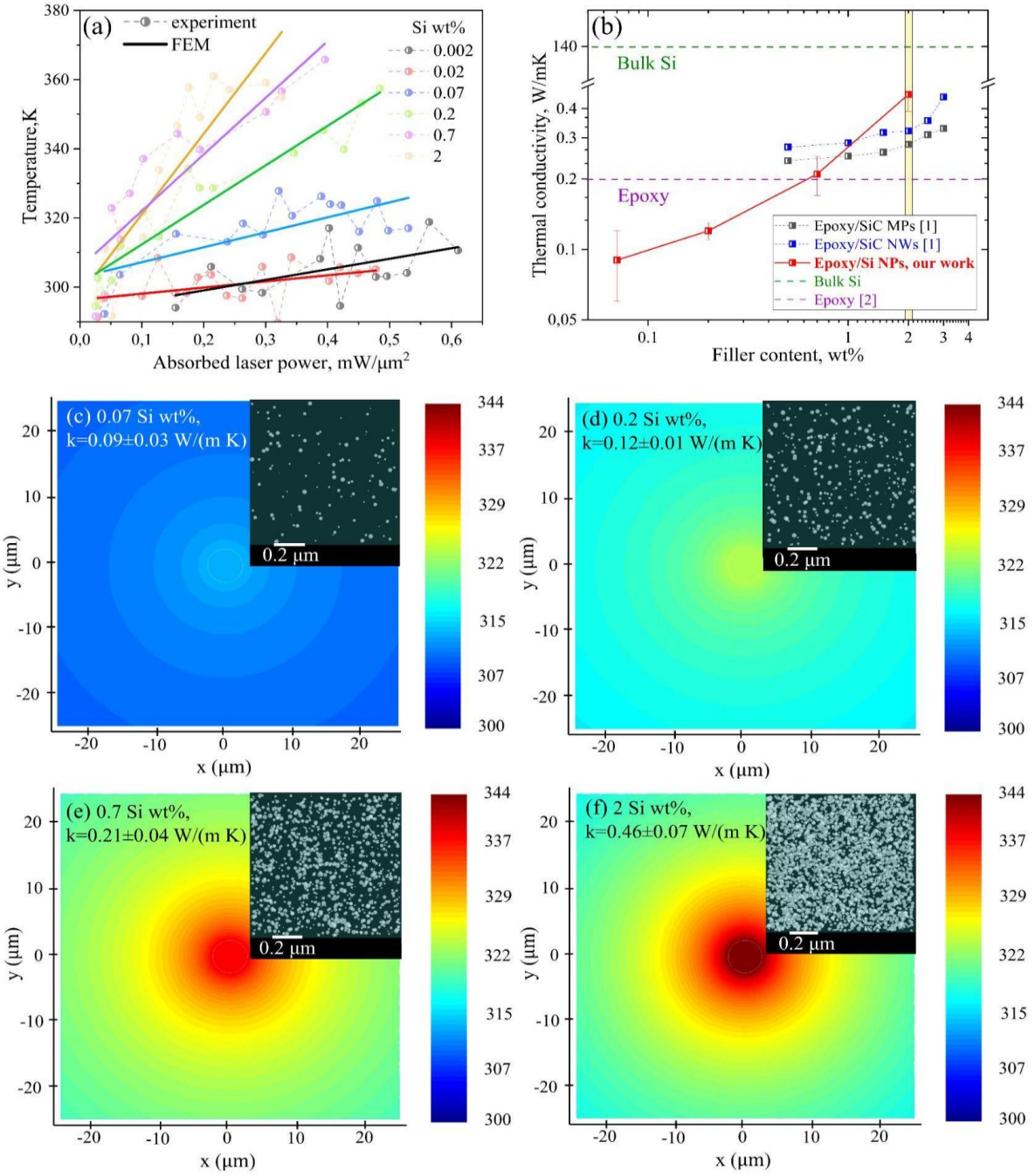

图 3. (a) 拉曼测温测得的不同浓度纳米多孔硅/环氧树脂样品的局部温度。(b) 环氧基纳米复合材料的热导率随填料含量的变化。有限元法计算的激光诱导径向温度分布，以及纳米多孔硅/环氧树脂样品在 (c) 0.07、(d) 0.2、(e) 0.7 和 (f) 2 wt% 时对应的热导率值。插图显示了各浓度下随机分布的纳米颗粒。

图 4 总结了激光诱导局部加热下，纵光学声子和纵声学声子随硅纳米颗粒负载量的演变。拉曼纵光学模频率 ω_R 随 Si 负载量增加而向低频移动，且在较高局部温度下尤为明显[图 4(a)]。最显著的变化发生在 0.05 至 0.2 wt% 之间，此后趋于饱和。这表明纳米颗粒周围存在拉伸应变、声子-声子散射增强以及环氧树脂网络软化，说明硅纳米颗粒是热弹性扰动中心，而非刚性增强体。与此同时，拉曼线宽 $\delta\omega_R$

随 Si 负载量单调增加，尤其是在超过 ~0.1 wt% 时 [图 4(b)]。由于 $\delta\omega_R \propto$ 1/声子寿命，这种展宽反映出非谐衰减增强和界面散射导致的光学声子寿命缩短。相比之下，布里渊纵声学模频率 ω_B在超过 ~ 0.05–0.1 wt% 后急剧下降，表现出很强的温度敏感性，超过拉曼位移的温度敏感性 [图 4(c)]。这表明有效弹性刚度显著降低，且主要由界面软化造成 [5]。布里渊线宽 $\delta\omega_B$ 大幅增加，最高达到 ~5× ，并在超过 ~0.1 wt% 后急剧开始增加，尤其是在较高温度下 [图 4(d)]。由于 $\delta\omega_B$ 反映声学阻尼，这种展宽表明强烈的界面摩擦，以及声学能量向热能的转化。总之，这些纳米复合材料表现出极高效的声子阻尼。

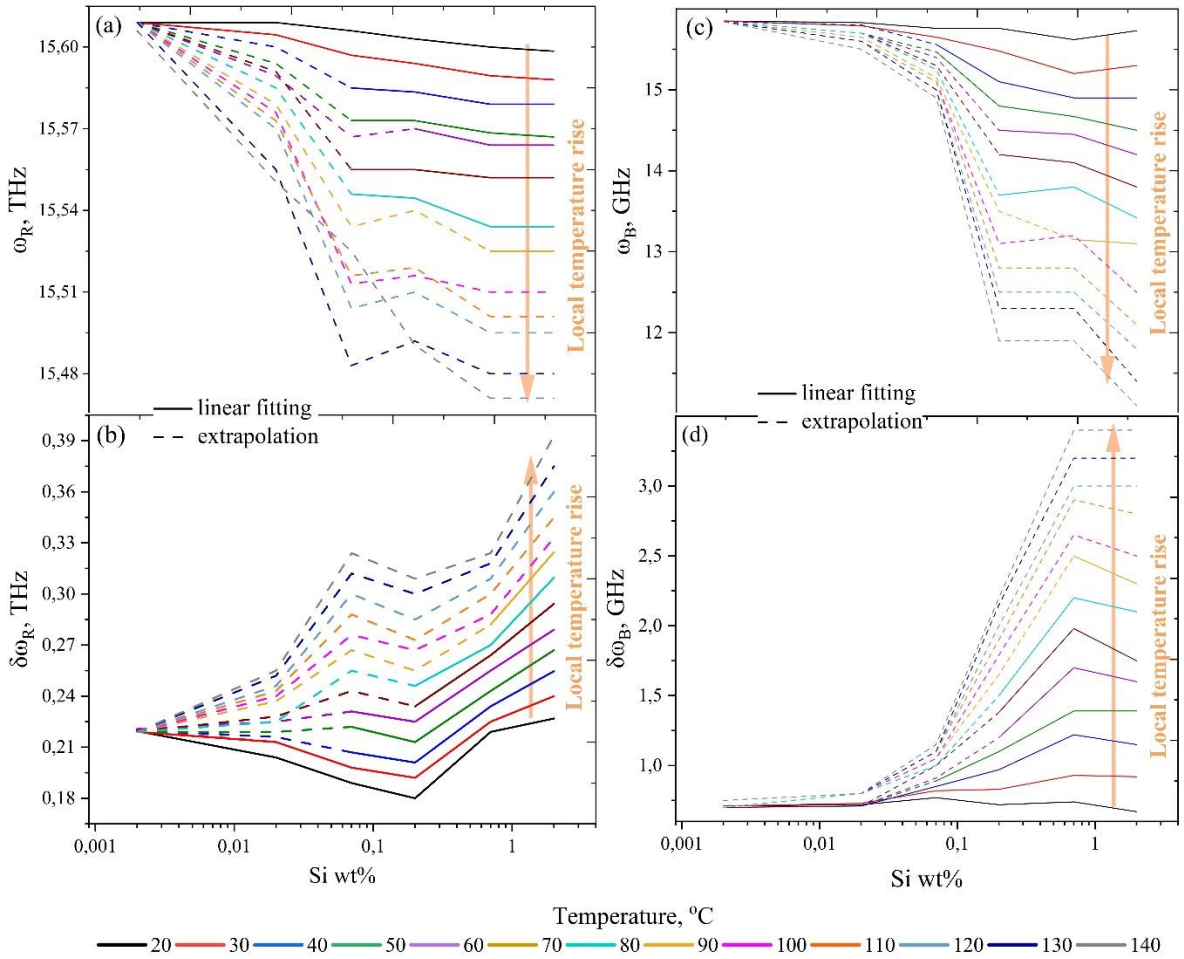

图 4. 不同局部加热温度下，拉曼峰（a、b）和布里渊峰（c、d）的光谱位移和线宽随不同硅纳米颗粒负载量

然而，在整体加热过程中，如图 5 所示，随 Si 负载量变化的拉曼和布里渊频率模态位置及线宽呈现混合行为。

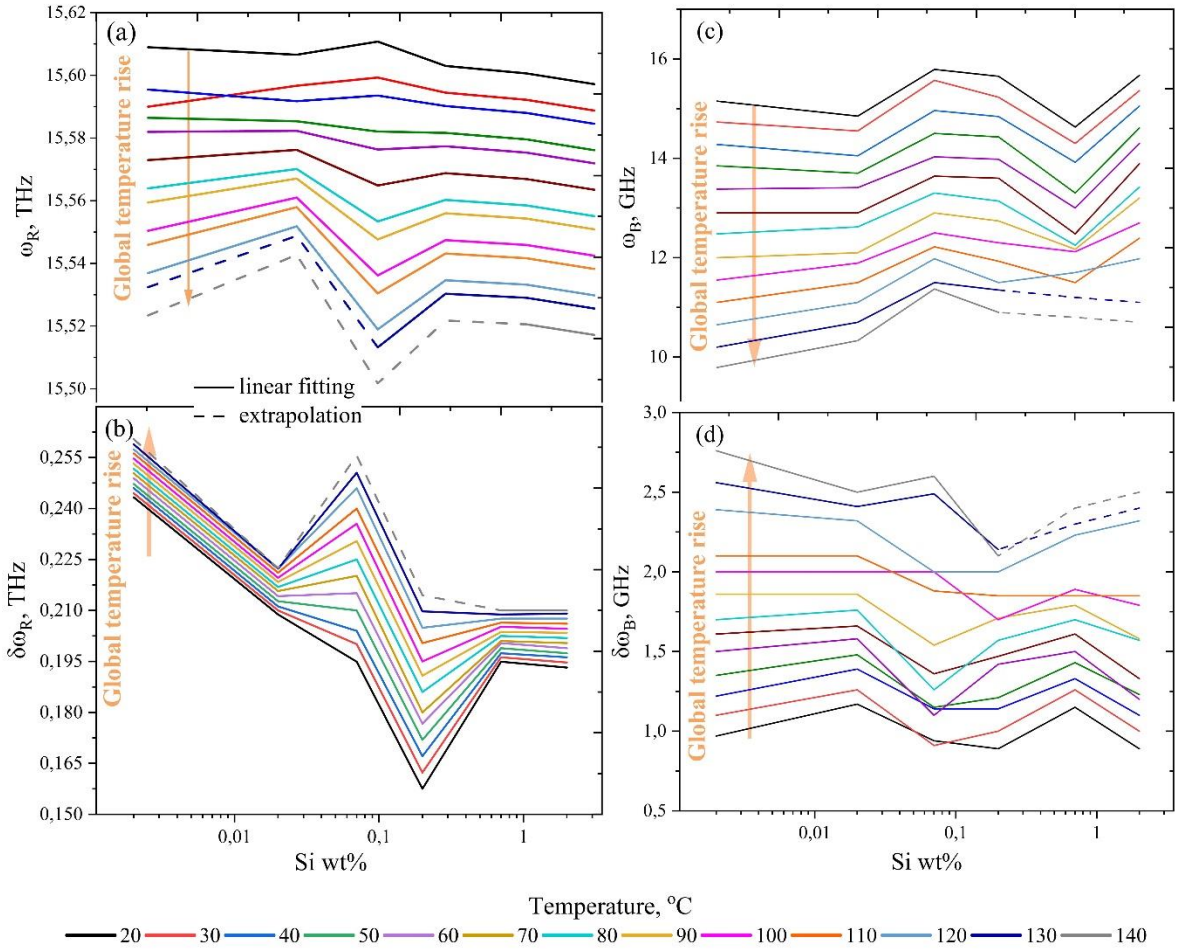

图 5. 不同整体加热温度下，拉曼峰（a、b）和布里渊峰（c、d）的光谱位移和线宽随硅纳米颗粒负载

为区分局部加热和整体加热的影响，图 6 展示了不同整体温度下，拉曼和布里渊频率及线宽因局部加热与整体加热而产生的变化之差，并将其表示为 Si 负载量的函数。拉曼光谱探测太赫兹光学声子，对光吸收硅纳米颗粒附近局部温度升高高度敏感；布里渊光谱学则探测吉赫兹声学声子，对更大体积取平均，反映整体弹性和黏弹性响应。绘制局部加热与整体加热之差，可分离出随 Si 负载量增加而产生的非均匀加热、热传输、弹性均质化和阻尼机制。提高硅质量分数会增强光吸收、热扩散、弹性刚度和界面声子散射，从而产生四个不同的阈值。

图 6(a) 显示，局部加热会导致拉曼线宽显著展宽，这是由局部温度升高、非谐衰减增强以及界面应变涨落所致；而整体加热由于温度分布均匀，产生的线宽较小。在 Si 负载量极低时，硅纳米颗粒充当孤立纳米加热器。当 Si 负载量达到 ~0.003 wt% 时，便达到孤立吸收体阈值，标志着吸收主导的声子阻尼开始出现，此时尚未发生热

相互作用。与整体加热相比，这种局部热点的形成会增强声子-声子非谐衰减和界面散射 [45]。

图 6(b) 显示，热点重叠最初会使拉曼模软化达到最大程度，因此产生正的 $\Delta_{R\,位移}$，这是因为局部加热产生的纳米尺度温度高于整体加热。随着 Si 负载量增加，热扩散路径相互重叠并发生热渗流，从而抑制局部温度尖峰。ΔR_{shift} 在~0.07 wt% 时穿过零点并变为负值，由此确定热渗流阈值，此时热量能够通过渗流硅网络高效扩散。这一行为与石墨烯和氮化硼填充环氧复合材料中报道的渗流转变相似 [。

在低 Si 负载量下，局部加热引起的黏弹性损耗强于整体加热，因此 $\Delta_{B\,半峰全宽}$为负。随着 Si 含量增加，聚合物迁移性受到抑制，阻尼主要由纳米颗粒界面而非温度决定。$\Delta_{B\,半峰全宽}$在 ~0.2 wt% 时穿过零点，由此确定声学阻尼阈值，标志着阻尼机制从温度控制的黏弹性损耗转变为结构控制的声衰减，这与聚丙二醇体系中观察到的行为相似 。

最后，低硅负载量下的局部加热会使基体软化得更明显，因此相较于整体加热，声速更低。增加硅含量会使温度和弹性响应更加均质；当硅含量达到 2 wt% 时，$\Delta_{B\,Shift}$趋近于零，表明此处达到弹性均质化阈值，纳米复合材料在吉赫兹频率下表现为力学均匀介质。

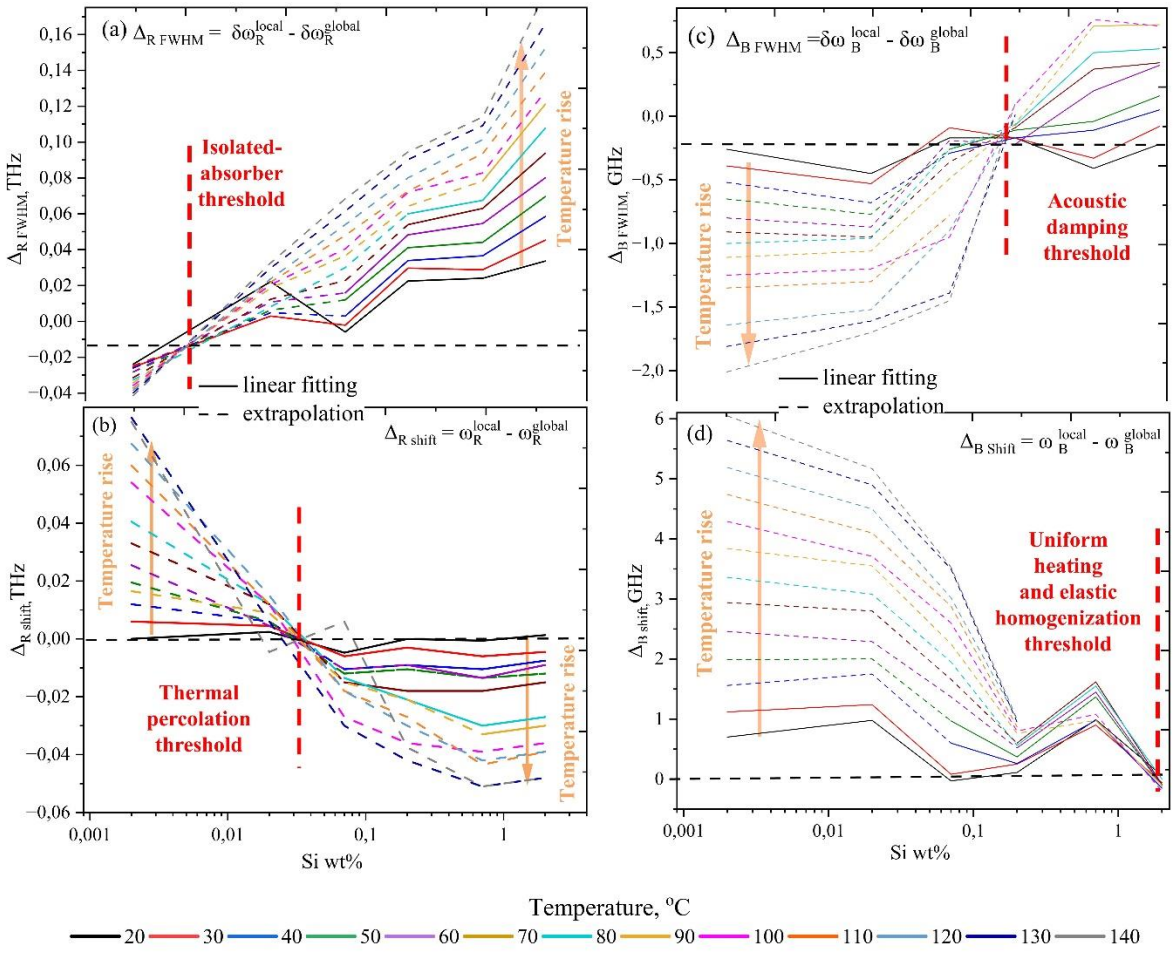

图6. (a, b) 不同浓度和加热温度下，局部加热与整体加热方法之间拉曼 Si-Si 峰位 (　) 和线宽 (δ　)

图 7(a) 显示，所有浓度下的布里渊强度均随温度升高而增加，随后达到峰值并急

结果区分了热力学转变和高频力学转变。DSC 玻璃化转变（~60–70°C）与链段运

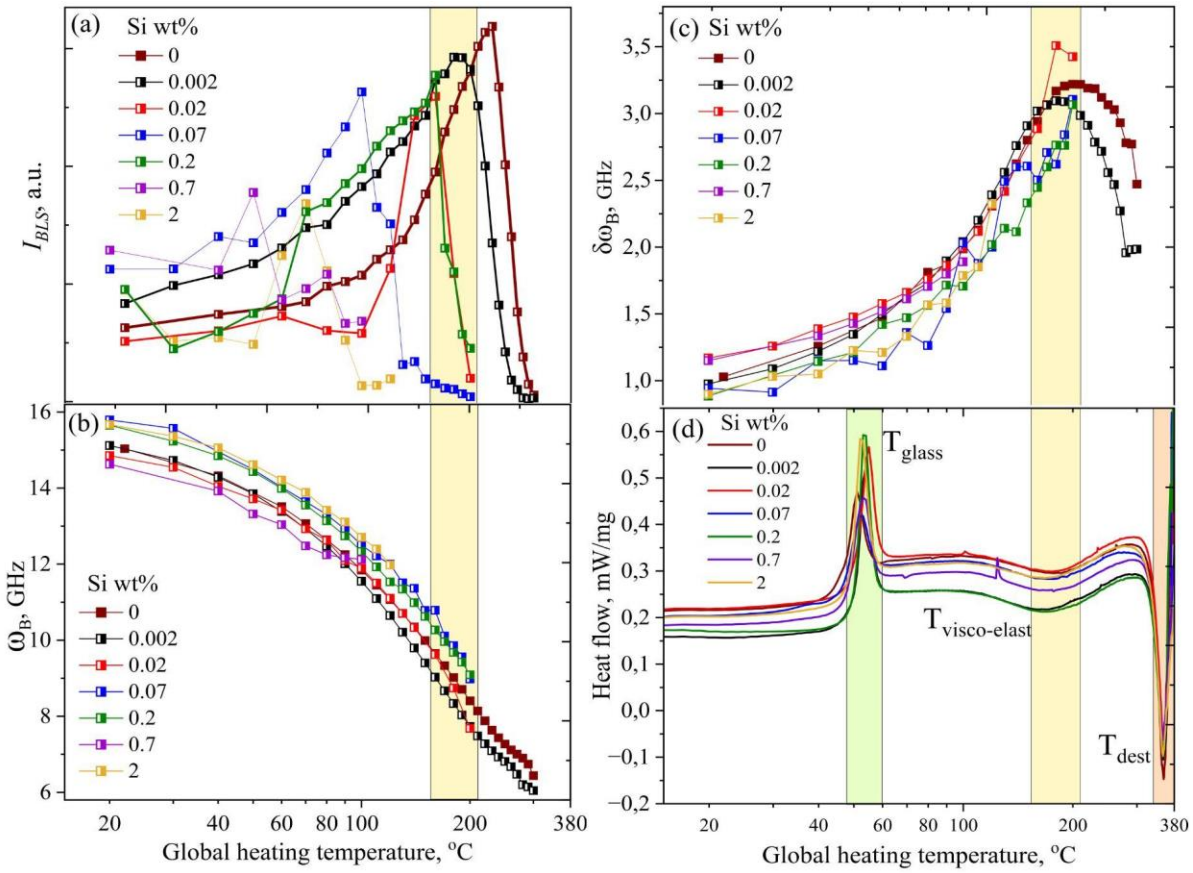

图 7. 不同浓度下测得的布里渊峰强度（a）、频移（b）和线宽（c），以及 DSC 测得的单位质量热流率与整体加热温度的关系。

总之，拉曼和布里渊显微光谱学揭示了纳米硅/环氧复合材料中局部与整体热声子响应的解耦。拉曼测得的孤立吸收体（~ 0.003 wt%）和热渗流（~ 0.07 wt%）阈值由光吸收和热扩散控制。布里渊测得的声学阻尼（~ 0.2 wt%）和均匀加热（~2 wt%）阈值则由弹性均质化和黏弹性弛豫决定。随着 T 升高，这一阈值顺序保持不变，呈现出从孤立纳米尺度热点到均匀复合材料的演变过程。

拉曼光谱显示，在硅含量较低时，局部加热会导致光学声子软化和展宽，这与孤立纳米加热器的情况一致。含量较高时，热场相互重叠，标志着热渗流的形成。布里渊散射揭示了弹性软化，以及在 ~200 °C 附近出现的线宽最大值，这对应于吉赫兹 α-弛豫转变。较高的硅

含量会使声衰减转向界面散射和聚合物限域，表明弹性均质化。

与碳化硅纳米线相比，在填料含量为 2 wt% 时，硅纳米颗粒填料能使所得环氧基纳米复合材料表现出更好的导热性能。然而，尽管块体硅具有很高的热导率，纳米硅/环氧复合材料中的热传输仍由基体主导且受界面限制，而纳米颗粒则会改变声子寿命。硅纳米颗粒作为经界面工程设计的声子阻尼剂和黏弹性改性剂，重塑环氧材料的频率依赖响应。这使玻璃化转变与 GHz机械交叉转变彼此解耦，从而使相干声学声子在橡胶态区域保持稳定。

这些发现确立了双光谱技术作为一种强有力的研究框架，可用于探测纳米尺度热点形成和黏弹性耗散，并对振动阻尼、耐热冲击性和自诊断材料具有实际意义。

补充材料

详见 补充材料 ，了解有关光穿透深度和热穿透深度评估以及数据插值过程的详细信息。

致谢

本研究获得纳扎尔巴耶夫大学合作研究计划（CRP）提供的 111024CRP2003 和 20122022CRP1608 项目资助，以及教师发展竞争性研究资助计划（FDCRGP）提供的 20122022FD4130 项目资助；此外，还获得哈萨克斯坦科学和高等教育部提供的 AP19679332 项目资助。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

数据可用性

可根据电子邮件请求，从通讯作者处获取复现这些研究结果所需的原始数据。复现这些研究结果所需的处理后数据也可应要求提供。

参考文献

[1] Dianyu Shen、Zhaolin Zhan、Zhiduo Liu、Yong Cao、Li Zhou、Yuanli Liu、Wen Dai、Kazuhito Nishimura、Chaoyang Li、Cheng-Te Lin、Nan Jiang 和 Jinhong Yu，《以碳化硅纳米线填充的环氧复合材料的热导率增强》，《科学报告》7，2606（2017年）

[2] M.-H. Zhou、G.-Z. Yin 和 S. Gonzalez Prolongo，《环氧热固性树脂和复合材料的热导率综述：机制、参数和填料影响》，《先进工业与工程聚合物研究》7，295–308（2024年）

[3] D. Rouxel、C. Thevenot、V. S. Nguyen 和 B. Vincent，《聚合物纳米复合材料的布里渊光谱学》，载于《聚合物纳米复合材料光谱学》，S. Thomas、D. Rouxel 和 D. Ponnamma 编（William Andrew/爱思唯尔，2016年），第362–392页

[4] E. Alonso-Redondo, L. Belliard, K. Rolle, B. Graczykowski, W. Tremel, B. Djafari-Rouhani 和 G. Fytas,《在整个体积分数范围内考察聚合物纳米复合材料薄膜弹性性质的稳健性》，《科学报告》8，16986（2018年）

[5] D. S. Reig, P. Hummel, Z. Wang, S. Rosenfeldt, B. Graczykowski, M. Retsch 和 G. Fytas，《性能优良的 -定义金属-聚合物纳米复合材料：结构、热等离激元学与弹性力学性质的相互作用》，《物理评论：材料》2，123605（2018年）

[6] M. Ye, J. Jiang, L. Zhao, H. Zhu, J. Wang, Z. Sun, D. Zhang, M. Li 和 Y. Zhang，《通过构建界面热传导网络制备具有高热导率的酚醛环氧基电子封装材料》，《聚合物》17，1507（2025年）

[7] H. Dodiuk 和 S. H. Goodman，《热固性塑料手册》，爱思唯尔，阿姆斯特丹，201 4

[8] R. M. Wang、S. R. Zheng 和 Y. P. Zheng，《聚合物基复合材料与技术》，Woodhead Publishing Limited，剑桥，英国，2011年

[9] E. M. Petrie，《环氧胶黏剂配方》，McGraw-Hill Professional，纽约，美国，2005年

[10] P. K. Kaushal Kumar 和 A. K. Ghosh，Compos. Part B 97, 353–360（2016年）

[11] O. M. Yousri、M. H. Abdellatif 和 G. Bassioni，Arab. J. Sci. Eng. 43, 1511–1517（2018年）

[12] A. S. Thakur、N. Sharma、S. Kango、S. Sharma，《纳米颗粒对环氧基复合材料的影响：简要综述》，《今日材料：会议录》，44（6），4640-4642（2021年）

[13] M. Balkanski、R. F. Wallis 和 E. Haro《硅中光学声子导致的光散射非谐效应》，Phys. Rev. B 28, 1928（1983年）

[14] M. Isaiev、S. Tutashkonko、V. Jean、K. Termentzidis、T. Nychyporuk、D. Andrusenko、O. Marty、R. M. Burbelo、D. Lacroix 和 V. Lysenko《介孔锗的热导率》，Appl. Phys. Lett., 105, 031912（2014年）

[15] M. Isaiev、H. Dodiuk、T. Nychyporuk《拉曼散射揭示硅纳米线网络中的各向异性热传导》，Appl. Phys. Lett., 110, 011908（2017年）

[16] B. A. Kurbanova、G. K. Mussabek、V. Y. Timoshenko、V. Lysenko 和 Z. N. Utegulov，《纳米颗粒硅薄膜中的光热效应与热传导》，《纳米材料》11，2379（2021年）

[17] V. Poborchii、N. Uchida、Y. Miyazaki、T. Tada 和 P. Geshev，《利用拉曼测温测量纳米薄膜-块体基底热导率的简便高效方法》，《国际传热传质期刊》123，137–142（2017年）

[18] S. Périchon、V. Lysenko、B. Remaki、D. Barbier 和 B. Champagnon，《通过显微拉曼散射测量多孔硅的热导率》，《应用物理学杂志》86，4700–4702（1999年）

[19] B. Kurbanova, D. Chakraborty, A. Abdullaev, A. Shamatova, O. Makukha, A. Belarouci, V. Lysenko, A. Azarov, A. Kuznetsov, Y. Wang 和 Z. Utegulov，《纳米多孔硅中的多尺度声子热输运》，Appl. Phys. Lett. 124, 252202 (2024年)

[20] S. P. Rodichkina, V. Lysenko, A. Belarouci, I. Bezverkhyy, R. Chassagnon, M. Isaiev, T. Nychyporuk, V. Yu. Timoshenko, 《硅纳米线中的光诱导立方相到六方相多型转变》, Cryst. Eng. Comm 21, 4747-4752 (2019)

[21] S. P. Rodichkina, T. Nychyporuk, A. V. Pavlikov, V. Lysenko, V. Yu. Timoshenko《硼掺杂硅纳米线中自由电荷载流子的拉曼诊断》J. Raman Spectrosc., 50, 1642-1648（2019）

[22] V. Lysenko, D. Barbier, B. Champagnon《多孔 3C 中的应力松弛效应 -碳化硅/硅异质结构中的显微拉曼光谱》, Appl. Phys. Lett., 79, 2366-2368（2001）

[23] M. Aldridge, A. Wineman, A. Waas 和 J. Kieffer《环氧树脂固化动力学与力学模量之间关系的原

[24] Vladimir Bessonov、Jacques O'Connell、Toreniyaz Shomenov、Azat Abdullaev、Artem Kozlovskiy、Vladimir Skuratov、Yanwei Wang 和 Zhandos Utegulov（2026年）《在快重离子辐照陶瓷中调控亚表层辐射耐受性》, Applied Surface Science, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.165730, 即将发表

[25] A. Rakhymzhanov、A. Gueddida、E. Alonso-Redondo、Z. Utegulov、D. Perevoznik、K. Kurselis、B. N. Chichkov、E. H. El Boudouti、B. Djafari-Rouhani 和 G. Fytas, 《通过飞秒激光诱导双光子聚合制备的腔型超声声子晶体的能带结构和弹性性质》, Appl. Phys. Lett. 108, 201901（2016年）。

[26] M. Aldridge、A. Waas 和 J. Kieffer, 《聚合物基复合材料中碳纤维间热固性聚合物的空间分辨原位弹性模量》, Compos. Sci. Technol. 98, 22–27 (2014年)

[27] B. Kurbanova、Zh. Ashikbayeva、A. Amantayeva、A. Sametova、W. Blanc、A. Gaipov、D. Tosi 和 Z. Utegulov, 《含金纳米颗粒的射频波加热及消融肉组织的热-黏-弹性测量》, Biosensors 13, 8 (2023)

[28] Yuji Ike、Seiji Kojima, 《聚合物动力学的布里渊散射研究》, 《材料科学与工程 A》442, 383–386 (2006)

[29] N. Almas、B. Kurbanova、N. Zhakiyev、B. Rakhadilov、Z. Sagdoldina、G. Andybayeva、N. Serik、Z. Alsar、Z. Utegulov 和 Z. Insepov, 《电子束辐照聚醚醚酮的机械化学性质》, 《聚合物》14, 3067 (2022)。

[30] U. Müller, R. Bactavatchalou, J. Baller, M. Philipp, R. Sanctuary, B. Zielinski, P. Alnot, W. Possart, and J. K. Krüger, 《拉伸应力作用下聚丙烯酸酯薄膜中的超声速波传播：布里渊散射研究》, New J. Phys. 10, 023031（2008年）。

[31] M. Philipp, U. Müller, R. J. J. Rioboo, J. Baller, R. Sanctuary, W. Possart, and J. K. Krüger, 《聚合物薄膜在超声速频率下的二阶弹性行为：实验与理论》, New J. Phys. 11, 023015（2009年）。

[32] H. Yamura, M. Matsukawa, T. Otani, and N. Ohtori, 《环氧胶黏剂层弹性性质的布里渊散射研究》, 《日本应用物理学杂志》Part 1 38, 3175（1999年）

[33] G. Q. Shen、Z. N. Utegulov、J. P. Wicksted 和 S. M. Mian, “稀土改性剂对钠镁铝硅酸盐玻璃布里渊散射的影响”, 《玻璃物理与化学》43, 73–79（2002年）

[34] Z. Coker、M. Troyanova-Wood、A. J. Traverso、T. Yakupov、Z. N. Utegulov 和 V. V. Yakovlev, “现代布里渊光谱仪性能评估”, Opt. Express 26, 2400–2409（2018年）

[35] Z. Meng、V. V. Yakovlev 和 Z. Utegulov, “等离激元金纳米结构附近的表面增强布里渊散射”, SPIE 《等离激元生物医学 XII》论文集 9340, 125–132（2015年）

[36] L. Mukhangaliyeva、S. Alisherov、V. Bessonov、Zh. Ashikbayeva、C. Molardi、D. Tosi 和 Z. Utegulov，“激光加热与消融条件下鸡胚模型中卵清蛋白和血管的实时光学体内热黏弹测量”，《光学与激光技术》193，109116（2025年）。[37] B. Kurbanova、Sh. Alisherov、Zh. Ashikbayeva、Zh. Katrenova、A. Sametova、A. Gaipov、C. Molardi、W. Blanc、D. Tosi 和 Z. N. Utegulov，“对经历激光加热与消融的生物组织热机械性质进行原位实时监测”，《生物医学光学快报》15，6198（2024年）。

[38] C. Kharmyssov 和 Z. Utegulov，“布里渊生物传感在绵羊角膜相变过程中对黏弹性的检测” Biosensors 14, 371 (2024年)。

[39] A. Rakymzhan、T. Yakupov、Z. Yelemessova、R. Bukasov、V. V. Yakovlev 和 Z. N. Utegulov，“利用布里渊和拉曼光谱对干燥植物进行时间分辨评估” J. Raman Spectrosc. 50, 1881–1889 (2019)。

[40] D. Akilbekova、V. Ogay、T. Yakupov、M. Sarsenova、B. Umbayev、A. Nurakhmetov、K. Tazhin、V. V. Yakovlev 和 Z. N. Utegulov，“利用布里渊光谱学和射线照相术评估哺乳动物骨骼的黏弹性和再生性质”《生物医学光学杂志》23, 097004 (2018年)。

[41] F. Kargar 和 A. Balandin“布里渊–曼德尔施塔姆光散射“ 《自然·光子学》15，720–731（2021年）

[42] B. Vigolo、B. Vincent、J. Eschbach、P. Bourson、J. Mareche、E. McRae、A.Muller、A. Soldatov、J.-M. Hiver、A. Dahoun 和 D. Rouxel“通过耦合拉曼光谱学和布里渊光谱学对单壁碳纳米管/聚合物复合材料进行多尺度表征”《物理化学杂志 C》，113，17648–17654（2009年）

[43] A. Shamatova、A. Abdullaev、J. O’Connell、J. Kusnır、T. Grabec、K. Sekerbayev、V. Skuratov、Z. Utegulov（2026年）“可通过长定向非晶纳米轨道调控的坚固晶态钇铝石榴石氧化物中的各向异性热输运”，《国际热科学杂志》，222，110583

[44] K. S. Sekerbayev、O. Farzadian、A. Abdullaev、Y. Wang、Z. N. Utegulov，“Si/缺陷SiC界面处界面热导的增强”，Appl. Phys. Lett. 127, 262203（2025年）

[45] A. S. Nikolenko，“激光加热对嵌入SiOx基质中的硅纳米晶体拉曼光谱的影响”，《半导体物理、量子电子学与光电子学》16(1), 86 - 90（2013年）

[46] F. Kargar、Z. Barani、J. S. Lewis、B. Debnath、R. Salgado、E. Aytan、R. Lake 和 A. A. Balandin，“含石墨烯和氮化硼填料的复合材料的热渗流阈值与热性质”，《ACS应用材料与界面》10, 28553–28564（2018年）

[47] Xiangfan Xu、Jie Chen、Jun Zhou 和 Baowen Li，《聚合物及其纳米复合材料的热导率》，《先进材料》30，1705544（2018年）

[48] J.- H. Ko、N. Takada、M. Ueda 和 S. Kojima，《液体—　　玻璃化转变的实时布里渊散射》，《分子结构杂志》651–653，159–163（2003年）。

[49] D. Engberg、J. Schüller、B. Strube、A. P. Sokolov 和 L. M. Torell，《不同链长和端基的聚丙二醇中的布里渊散射与介电弛豫》，《聚合物》40，4755–4761（1999年）

[50] M. Matsukawa、N. Ohtori、I. Nagai、K-P. Bohn 和 Jan K. Krüger：《环氧预聚物的布里渊散射与超声研究》，《日本应用物理学杂志》36，2976–2980（1997年）

[51] J. Eschbach、D. Rouxel、B. Vincent、Y. Mugnier、C. Galez、R. Le Dantec、P. Bourson、J. K. Krüger、O. Elmazria、P. Alnot：《纳米复合材料的开发与表征》，《材料科学与工程：C》27（5–8），1260–1264（2007年）

[52] H. Mozafari, H. Hamidinezhad《探索催化剂尺寸和硅纳米颗粒生长温度对混合型 SiNPs@环氧树脂复合材料形貌及力学性能的影响》，《硅》16，929–938（2024年）

补充材料

加热纳米硅/环氧树脂复合材料中的光学声子和声学声子探测

Bayan Kurbanova[1,*]、Vladimir Bessonov[1], Ivan Lysenko[2], Gauhar Mussabek[3], Ali Belarouci[4],Vladimir Lysenko[5], Yanwei Wang[6,7] 和 Zhandos Utegulov[1]

[1]纳扎尔巴耶夫大学理学与人文学院物理系，哈萨克斯坦阿斯塔纳 010000[2]基辅塔拉斯·舍甫чен科国立大学高技术研究所，乌克兰基辅沃洛迪米尔街 64/13 号，01601[3]阿尔法拉比哈萨克国立大学物理与技术学院，哈萨克斯坦阿拉木图 050040[4]里昂国立应用科学学院里昂纳米技术研究所，UMR 5270，法国维勒班 69100[5]里昂克洛德·贝尔纳大学/里昂大学光物质研究所，UMR-5306，CNRS，里昂大学，*69622* 维勒班塞代克斯，法国[6]纳扎尔巴耶夫大学工程与数字科学学院化学与材料工程系，哈萨克斯坦阿斯塔纳 010000[7]阿斯塔纳国家实验室能源与先进材料科学中心，哈萨克斯坦阿斯塔纳 010000

通讯作者： bayan.kurbanova@nu.edu.kz

图 S1 和 S2 分别展示了不同硅质量分数下局部加热和整体加热条件中的光谱变化。对于所有硅含量，随着温度升高，拉曼光学声子频率降低，拉曼线宽增大。在相同温度下，与整体加热相比，接受局部激光加热的样品表现出更明显的红移和峰展宽，这一现象在较高纳米颗粒浓度下尤为显著。布里渊频率随温度升高而降低，布里渊线宽则增大，这与弹性模量的热软化及声学声子衰减增强相对应。在整体加热条件下（图 S2），仍能检测到拉曼信号的最高测量温度为 140 ₀C。然而，由于低硅负载量样品的光吸收较弱，以及高硅负载量样品因光吸收过强而发生烧毁，因此无法达到相应的局部激光加热温度。因此，为了预测缺失的局部温度并将其与整体温度进行比较，我们采用线性外推法，对拟合数据（实验结果采用线性拟合）范围之外的可测数据进行外推（以虚线表示）；可测数据由相连的实线表示，如图 S1 所示。

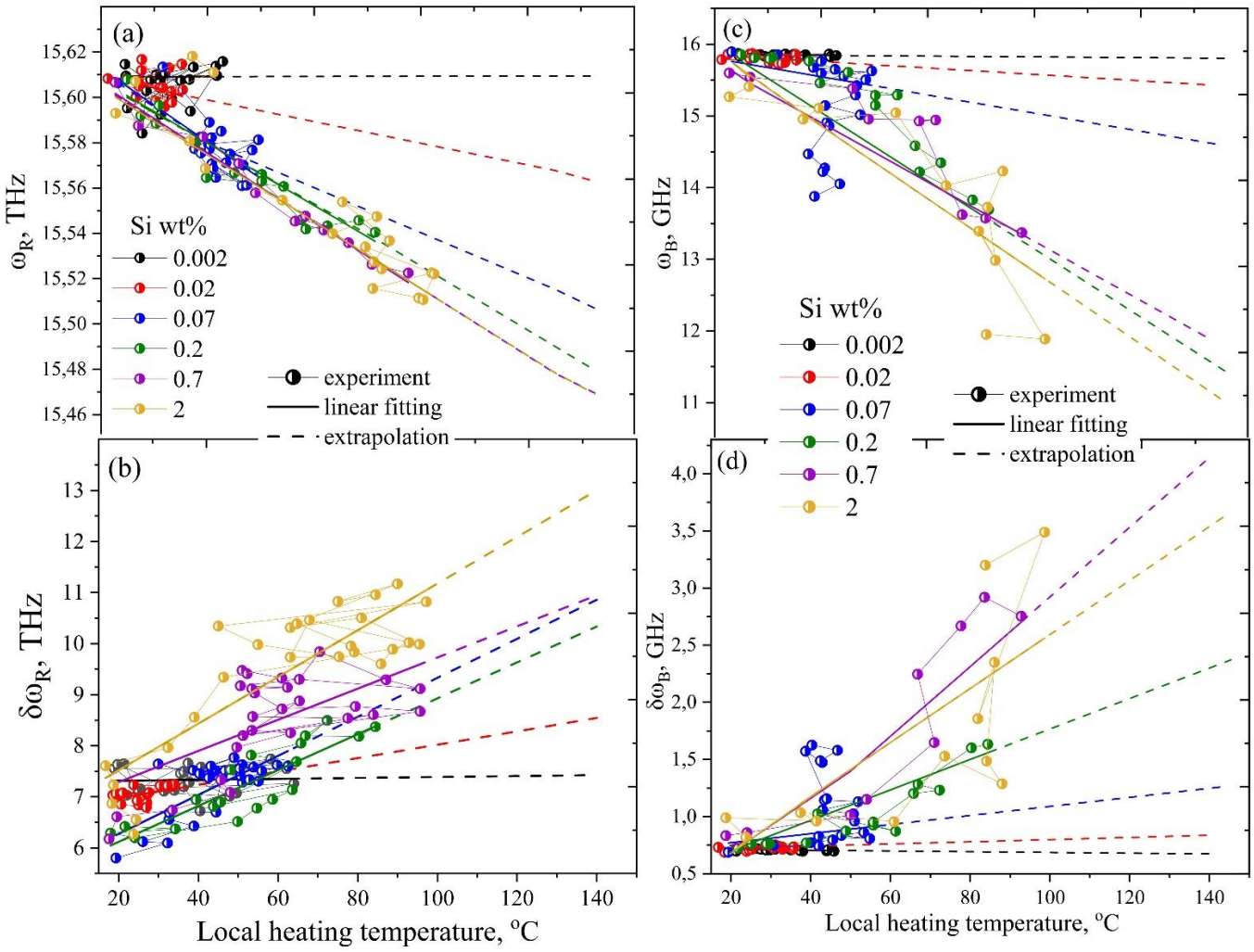

图 S1. 不同硅纳米颗粒浓度下，局部加热温度对应的拉曼（a、b）和布里渊峰（c、d）的测量位移和线宽。点表示测量数据，实线表示插值线，虚线表示在光谱学上无法测量的温度范围内的外推线

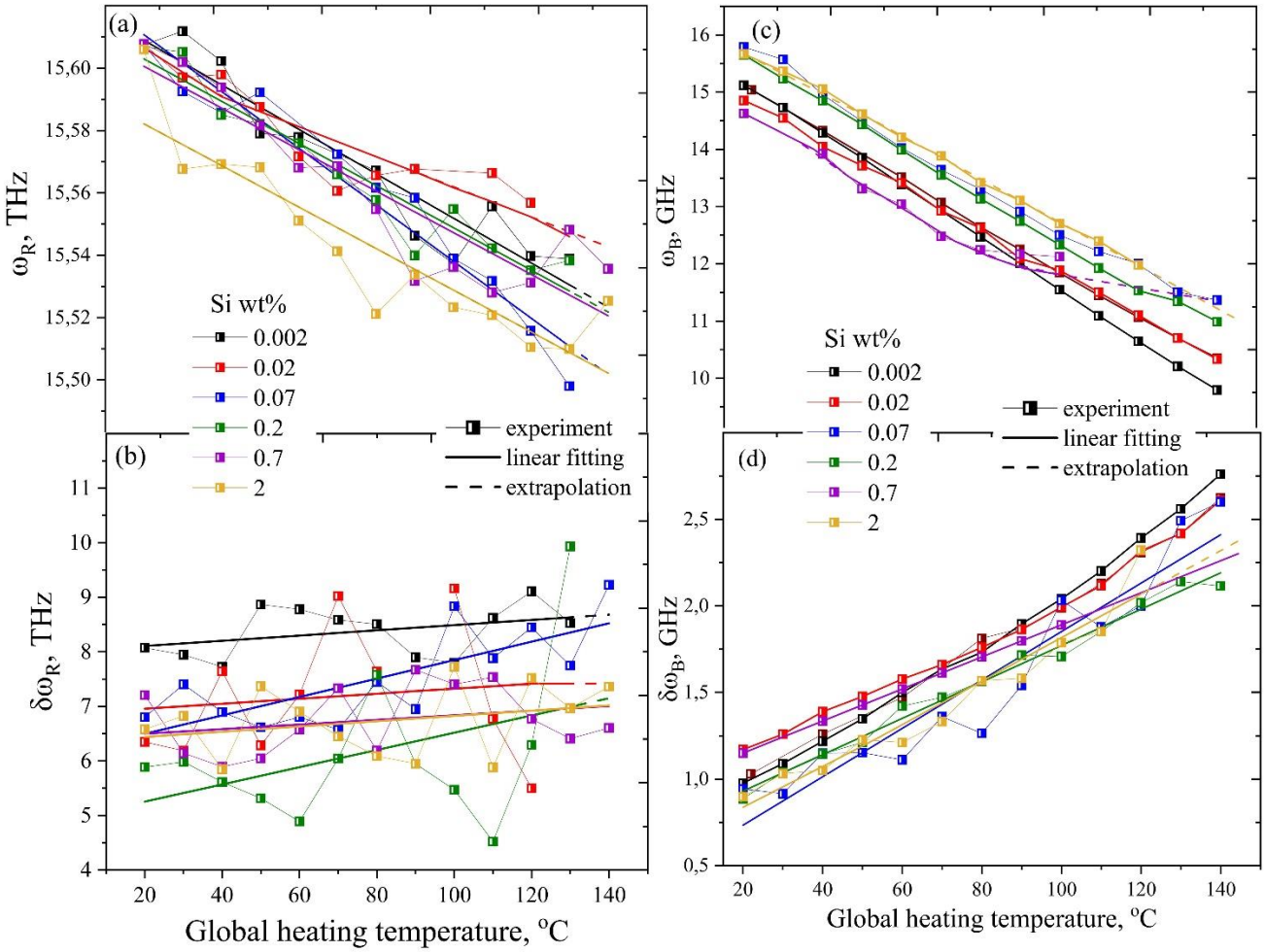

图 S2. 不同硅纳米颗粒浓度下，拉曼峰（a、b）和布里渊峰（c、d）的测量位移和线宽随整体加热温度的变化。数据点表示测量数据，实线表示插值线，虚线表示在光谱学上无法达到的温度范围内的外推线。

使用以下公式计算光在复合材料 [SM1]中的穿透深度：

$l_{penetration} = \frac{\lambda_0}{4\pi n_2}$	(S1)

其中，n_2 是复合材料有效折射率的虚部，λ_0 是真空中的光波长。n_2 与有效介电常数的关系由方程[1]表示：

$n_2 = \sqrt{\frac{Abs(\epsilon_{eff}) - Re(\epsilon_{eff})}{2}}$	(S2)

有效介电常数采用麦克斯韦有效介质理论计算。由于本例中的填充因子（f_{Si}）不超过2%，因此分析可限于线性近似：

$\epsilon_{eff} = \epsilon_m + 3 f_{Si} \epsilon_m \frac{\epsilon_{Si} - \epsilon_m}{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_m}$	(S3)

其中，系数“m”和“Si”分别表示环氧基体和硅。硅纳米颗粒的填充因子 f_{Si} 可根据其浓度 c_{Si} 按照以下公式直接确定：

$f_{Si} = \frac{c_{Si}}{\rho_{Si}}$	(S4)

其中，ρ_{Si} 为硅的密度。

复合材料的密度和比热容初始值按照以下公式计算：

$\rho = f_{Si}\rho_{Si} + (1 - f_{Si})\,\rho_m$ $C = (f_{Si}\rho_{Si}C_{Si} + (1 - f_{Si})\,\rho_m C_m/\rho$	(S5)

总吸收光功率密度按照以下公式计算：

$P_{total} = \rho_{density} \frac{\pi d^2}{4}\ 10^{-3}$ W	(S6)

表 S1 总结了通过光热拉曼测温测得的不同硅纳米颗粒浓度纳米硅/环氧复合材料的计算激光（532 nm）穿透深度和热导率值。光穿透深度与纳米颗粒负载量成反比：在高硅含量（2 wt%）下，穿透深度非常小（0.17 mm），表明光吸收较强，能量沉积高度集中在表面附近。随着硅浓度降低，穿透深度迅速增加，在 0.7 wt% 时达到 0.5 mm，在 0.2 wt% 时达到 1.7 mm，在 0.07 wt% 时达到 5.1 mm。对于硅负载量较低的样品（0.02 和 0.002 wt%），由于光吸收极弱，光穿透深度大幅增加，分别达到 17 mm 和 168 mm。对于这两个表现出近似块体透明特性的样品，无法使用有限元法确定热导率值。

利用激光穿透深度数值，通过数值求解稳态傅里叶热传导方程来确定热导率。结合拉曼测温测得的升温温度与吸收光功率密度之间的关系（图 3a），计算复合材料内部及表面的光诱导空间温度分布，并仅以复合材料的热导率作为拟合参数。热导率的误差值根据温度与吸收光功率密度曲线斜率的变化确定。

图 S3 展示了激光加热下的模拟横截面温度分布（x–z 平面），说明随着纳米颗粒浓度从图 (a) 到图 (d) 逐渐增加，热分布如何演变。总体而言，硅纳米颗粒负载量增加会导致峰值温度升高，并使局域加热越来越集中于表面附近，同时热穿透深度显著减小。在低浓度下，热量会更深入地扩散至材料内部；而在高浓度下，增强的光吸收会形成强烈且局限于表面的光热热点，而材料内部则保持接近环境温度。

表 S1. 不同浓度下激光（532 纳米）的光穿透深度和热导率值

硅质量分数	**2**	**0.7**	**0.2**	**0.07**	**0.02**	**0.002**
光穿透深度，毫米	0.17	0.5	1.7	5.1	17	168
热导率，**W/mK**	0.46±0.07	0.21±0.04	0.12±0.01	0.09±0.03	Not 可用由于 low 吸收 n	Not 可用由于 low 吸收 n

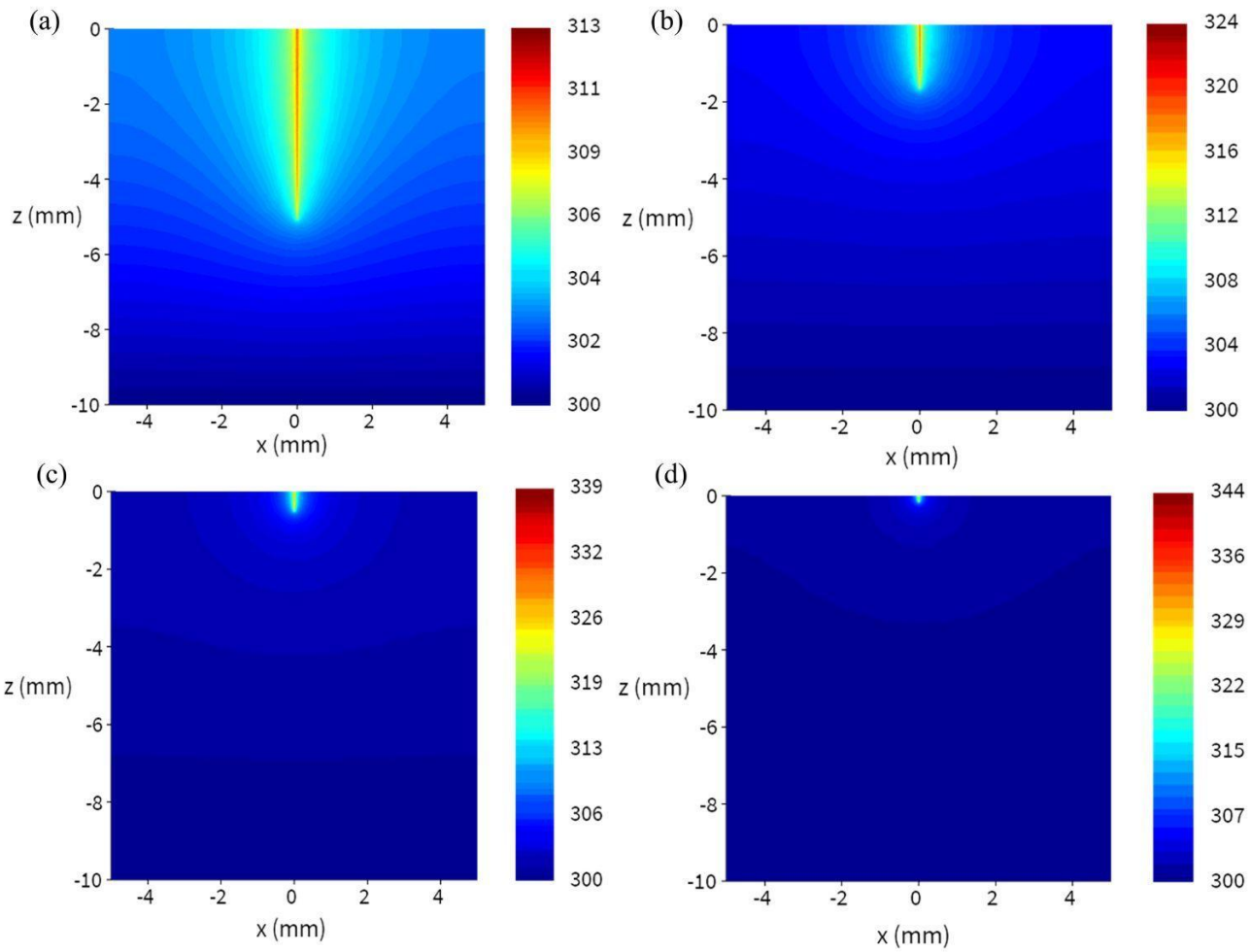

图 S3. 不同 NP 负载量下激光加热时，在不同穿透深度处 x–z 平面内的横截面激光诱导局部温度分布及相应的热穿透深度：(a) 0.07 硅质量分数，z_{therm} = 5.5 mm；(b) 0.2 硅质量分数，z_{therm} = 2 mm；(c) 0.7 硅质量分数，z_{therm} = 0.5 mm；(d) 2 硅质量分数，z_{therm}= 0.2 mm。

参考文献

[SM1] E. Hecht，《光学》（Addison-Wesley，2002）