



## Оригинальные статьи

Научная статья  
УДК 535

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния  
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13558>

## Кремниевые нанонити, модифицированные наночастицами Au/Ag, для безметочной диагностики онкомаркера ПСА методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

К. А. Гончар<sup>1, 2✉</sup>, Н. Ю. Саушкин<sup>3</sup>, Ж. В. Самсонова<sup>3</sup>, Л. А. Осминкина<sup>1, 2✉</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Ленинские Горы, 1, 2, 119991 Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup>Институт биологического приборостроения Российской академии наук, ул. Институтская, 7, 142290 Пущино, Российская Федерация

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские Горы, 1, 3, 119991 Москва, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** Простат-специфический антиген (ПСА) – важный биомаркер, используемый для ранней диагностики рака предстательной железы. В работе представлены подложки на основе кремниевых нанонитей, покрытых биметаллическими наночастицами золота и серебра (AuAg@SiNWs), для высокочувствительной детекции ПСА методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

**Экспериментальная часть:** Технология изготовления AuAg@SiNWs основана на простых и доступных методах химического травления и осаждения металлов, что делает её удобной для масштабирования и применения в медицине. Толщина массива кремниевых нанонитей составляла около 800 нм, при этом биметаллический слой наночастиц формировался преимущественно в верхней части наноструктур и имел толщину 100–200 нм. Для обеспечения биоспецифичности сенсора поверхность AuAg@SiNWs была функционализована антителами. Проведённый анализ ГКР-спектров продемонстрировал чёткую зависимость интенсивности характерных амидных пиков (в частности, в области 1294 и 1030 см<sup>-1</sup>) от концентрации ПСА, начиная с 1 нг/мл. Расчётная калибровочная зависимость в диапазоне 0.001–1 мкг/мл показала высокую степень линейности ( $R^2 = 0.96$ ), а устойчивое присутствие характерных пиков в спектрах при концентрации 1 нг/мл свидетельствует о высокой функциональной чувствительности платформы.

**Выводы:** Полученные результаты подтверждают, что подложки на основе AuAg@SiNWs обладают высоким потенциалом для безметочной и высокочувствительной детекции белковых онкомаркеров, таких как ПСА, и могут быть использованы в качестве основы для создания компактных биосенсоров в рамках лабораторной диагностики и point-of-care систем.

**Ключевые слова:** кремниевые нанонити, онкомаркер ПСА, спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния

**Источник финансирования:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-10062, <https://rscf.ru/project/22-72-10062/>.

**Благодарности:** Использовалось оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ имени М. В. Ломоносова, а также оборудование ЦКП МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование», приобретенное МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта «Наука и университеты» и в рамках Программы развития МГУ.

✉ Гончар Кирилл Александрович, e-mail: [k.a.gonchar@gmail.com](mailto:k.a.gonchar@gmail.com)

✉ Осминкина Любовь Андреевна, e-mail: [osminkina@physics.msu.ru](mailto:osminkina@physics.msu.ru)

© Гончар К. А., Саушкин Н. Ю., Самсонова Ж. В., Осминкина Л. А., 2026



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**Для цитирования:** Гончар К. А., Саушкин Н. Ю., Самсонова Ж. В., Осминкина Л. А. Кремниевые нанонити, модифицированные наночастицами Au/Ag, для безметочной диагностики онкомаркера ПСА методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 40–45. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13558>

**For citation:** Gonchar K. A., Saushkin N. Yu., Samsonova J. V., Osminkina L. A. Silicon nanowires modified with Au/Ag nanoparticles for the label-free detection of prostate-specific antigen using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 40–45. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13558>

## 1. Введение

Рак занимает первое место среди основных проблем для выживания человека из-за его большой угрозы здоровью во всем мире. Рак простаты является самым распространенным раком среди мужчин в возрасте старше 50 лет. Ранняя диагностика рака простаты связана с простатическим специфическим антигеном (ПСА), который считается золотым стандартом биомаркера. ПСА – это 34-кДа одноцепочечный гликопротеин, секретируемый предстательной железой [1]. Известно, что увеличение концентрации сывороточного ПСА при раке простаты происходит из-за роста опухолевых клеток, разрушения пораженного органа и попадания антигена в общий кровоток. Концентрацию ПСА выше 4 нг/мл обнаруживают примерно у 80–90 % больных раком предстательной железы и у 10–20 % больных аденомой простаты.

На сегодняшний день для определения уровня ПСА используются такие методы как иммуноферментный анализ (ИФА) [2], иммунохроматографический анализ [3], хемилюминесцентный иммуноанализ [4], полевой транзистор на основе кремниевой нанонити [5], комбинационное рассеяние [6]. Одним из набирающих популярность методов обнаружения ПСА является гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) [7–9]. ГКР представляет собой модификацию комбинационного рассеяния света, в которой наблюдается резкое усиление сигнала от молекул, адсорбированных на наноструктурированных поверхностях благородных металлов, чаще всего золота или серебра. Эффективность ГКР во многом определяется морфологией наноструктуры, типом металла и расстоянием между анализируемыми молекулами и металлической поверхностью.

Наноструктурированные подложки кремния в последние годы активно исследуются как основа для создания ГКР-активных сенсорных чипов. Принципиальным их преимуществом является высокая степень структурной управляемости, позволяющая целенаправленно модифицировать морфологию кремниевой основы на этапе синтеза. К таким подложкам относятся кремни-

евые нанонити (КНН), полученные методом металл-стимулированного химического травления (МСХТ) [10, 11]. Путём варьирования параметров МСХТ можно контролировать такие характеристики, как размер пор, высота и диаметр нанонитей, плотность и ориентация наноструктур, а также степень их взаимной агрегации. Для придания таким подложкам ГКР-активных свойств, КНН дополнительно покрываются серебряными и/или золотыми наночастицами [12, 13]. Данные структуры уже продемонстрировали свою эффективность в детектировании бактерий [12], а также исследовании их чувствительности к антибиотикам [13].

В работе [14] была продемонстрирована возможность детектирования ПСА методом ГКР, используя КНН, покрытые аптамерами. Однако в этой работе использовались исключительно серебряные наночастицы, которые, несмотря на высокую эффективность усиления сигнала, подвержены окислению и структурным изменениям при хранении. Это существенно снижает воспроизводимость и стабильность ГКР-ответа во времени, особенно при работе с биологическими жидкостями. Такие подложки уступают по надежности биметаллическим системам Au/Ag, которые обеспечивают более стабильное плазмонное поведение и лучшую химическую устойчивость поверхности.

Задачей настоящего исследования является разработка и оценка эффективности ГКР-активных подложек на основе КНН, модифицированных наночастицами золота и серебра, для высокочувствительного детектирования ПСА с использованием иммобилизованных антител в качестве биоселективного элемента.

## 2. Методика эксперимента

КНН, модифицированные наночастицами золота и серебра (AuAg@SiNW), были получены методом МСХТ пластины кристаллического кремния (с-Si) *p*-типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 0.8–1.2 Ом·см. Пластина с-Si была сначала очищена в ацетоне, затем в изопропанолe с помощью ультразвуковой ванны,

затем погружена в 5 М HF для удаления естественного оксида с ее поверхности.

На первом этапе происходило осаждения золотых наночастиц на поверхность c-Si путем погружения пластины в раствор 0.01 М AuCl<sub>3</sub> : 5 М HF в объемном соотношении 1:1 на 15 секунд. На втором этапе МСХТ пластина c-Si, покрытая золотыми наночастицами, была помещена в раствор 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5 М HF в объемном соотношении 1:10 на 2 минуты. На этом этапе происходило травление под золотыми наночастицами, что позволяло наночастицам проникать вглубь c-Si, тем самым формируя КНН.

После этого полученные массивы КНН поочередно погружались в раствор 0.02 М AgNO<sub>3</sub> : 5 М HF в объемном соотношении 1:1, а затем в раствор 0.01 М AuCl<sub>3</sub> : 5 М HF в объемном соотношении 1:1 на 30 секунд в каждый. Таким образом были получены КНН, модифицированные наночастицами Ag и Au (AuAg@SiNWs).

Для исследования морфологии полученных AuAg@SiNWs использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Carl Zeiss SUPRA 40.

Была проведена проверка возможности регистрации сигнала ПСА методом ГКР при его неспецифическом взаимодействии с различными типами подложек. Установлено, что в отсутствие антител, обеспечивающих специфическое связывание антигена, детектирование ПСА с использованием данных наноструктурированных подложек оказалось невозможным. Для обеспечения специфического взаимодействия ПСА с поверхностью AuAg@SiNWs требовалась предварительная модификация подложек антителами, способными к ковалентному присоединению за счёт тиольных групп к золотым наночастицам.

Восстановление дисульфидных мостиков в молекулах антител с целью генерации свободных тиольных групп осуществлялось в соответствии с методикой, описанной в работе [15]. К 1 мг моноклональных антител (мАт), специфичных к ПСА (клон 5А6, Хайтест, Москва) в 10 мМ фосфатно-солевом буферном растворе, рН 7.3 (ФБР), содержащем 5 мМ ЭДТА добавляли 12 мг 2-меркаптоэтанолamina и инкубировали 1.5 часа при 37 °С. Низкомолекулярные компоненты реакции были удалены с использованием обессоливающей гель-фильтрационной колонки PD-10 на основе Сефадекса G-25 (GE Healthcare, США).

Для длительного хранения итоговый раствор восстановленных антител хранили при –20 °С в 50%-ном глицерине. AuAg@SiNWs инкубиро-

вали в растворе восстановленных антител (10 мкг/мл в физиологическом растворе) в течение 1 часа при комнатной температуре при слабом перемешивании, после чего отмывали 3 раза по 1 минуте физиологическим раствором, содержащим 0.1 % Tween 20. AuAg@SiNWs с иммобилизованными восстановленными антителами инкубировали в растворе ПСА в физиологическом растворе в диапазоне концентраций 0–1000 нг/мл в течение 1 часа при комнатной температуре при слабом перемешивании, после чего отмывали 3 раза по 1 минуте физиологическим раствором, содержащим 0.1 % Tween 20.

Спектры ГКР измеряли с помощью конфокального микроскопа Confotec™ MR350 с лазерным возбуждением на длине волны 633 нм и мощностью 1 мВт.

### 3. Результаты и обсуждение

СЭМ микрофотография полученных подложек AuAg@SiNWs представлена на рис. 1. Слой КНН имеет толщину приблизительно 800 нм, в то время как биметаллический слой наночастиц в верхней части нанонитей варьируется от 100 до 200 нм. Такая толщина слоя предполагает достаточно плотное покрытие для оптимального плазмонного усиления. Большие частицы на поверхности КНН являются серебряными наночастицами, в то время как светлые точки на их поверхности являются золотыми наночастицами. Светлые точки на границе нанонити – подложка c-Si соответствуют золотым наночастицам, которые проникли вглубь структуры при формировании КНН.

На рис. 2 представлен ГКР-спектр, зарегистрированный от образца модифицированных

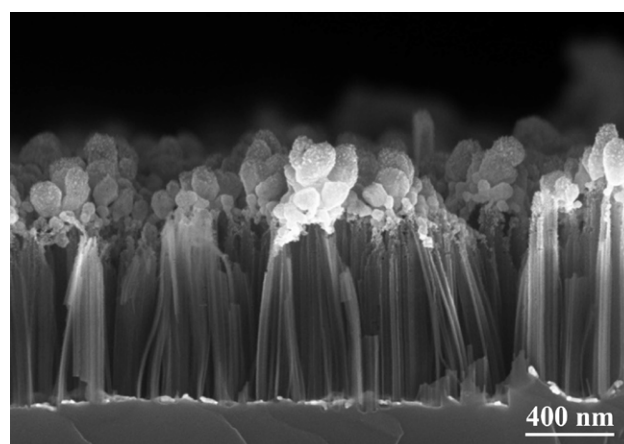
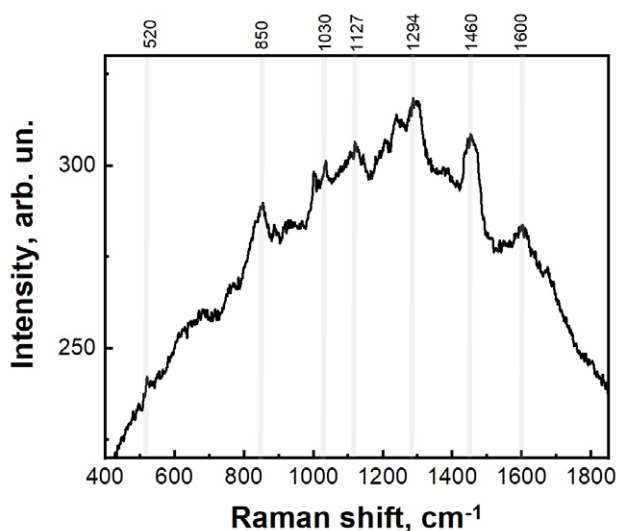


Рис. 1. Микрофотография СЭМ образца AuAg@SiNWs



**Рис. 2.** ГРП-спектр ПСА, адсорбированного на подложке AuAg@SiNWs с концентрацией 1 мкг/мл

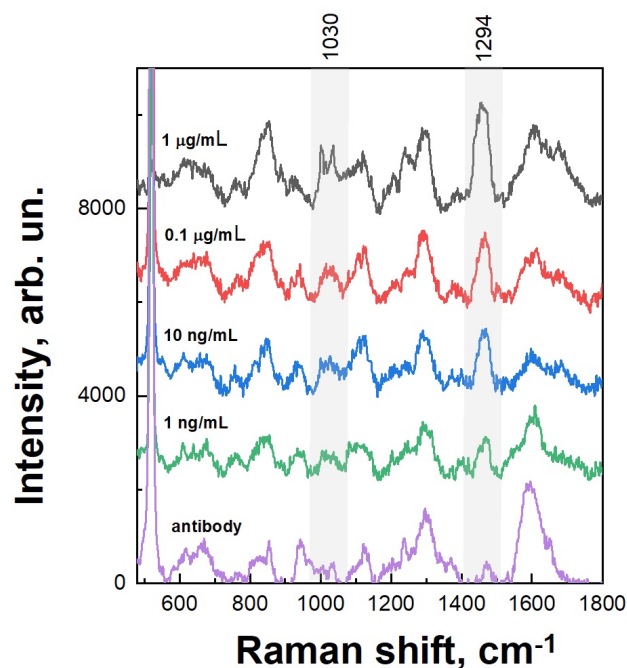
антителами подложек AuAg@SiNWs после инкубации с раствором ПСА в концентрации 1 мкг/мл. Пик при  $520\text{ см}^{-1}$  соответствует оптической фононной моде  $c\text{-Si}$ , формирующей основу нанонитей. Увеличение фонового сигнала связано с фотолюминесценцией КНН.

Остальные пики в спектре можно отнести к вибрациям биомолекул белковой природы: пик на  $1000\text{ см}^{-1}$  соответствует симметричному растяжению фенильной группы, характерному для ароматической  $\alpha$ -аминокислоты фенилаланина, входящей в состав большинства белков. Полосы в диапазоне  $1110\text{--}1260\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям амида III; полоса на  $1294\text{ см}^{-1}$  – растяжениям связей  $\text{C-N}$  и  $\text{N-H}$  в амиде III; пик на  $1460\text{ см}^{-1}$  связан с деформационными колебаниями угла  $\text{C-NH}$  в амиде II; а сигнал на  $1600\text{ см}^{-1}$  – с колебаниями  $\text{C=O}$  пептидной связи в амиде I [14, 16]. Эти наблюдения подтверждают возможность эффективного и точного детектирования белка ПСА с использованием разработанных композитных подложек AuAg@SiNWs методом ГРП.

На рис. 3 представлены спектры ГРП, зарегистрированные от подложек AuAg@SiNWs после инкубации с различными концентрациями ПСА: от 1 мкг/мл до 1 нг/мл. Спектр, соответствующий наибольшей концентрации, приведён вверху (чёрный), спектр контрольной подложки с антителами без ПСА – внизу (фиолетовый). Спектры представлены после вычитания фотолюминесцентного фона и вертикально смещены для наглядности.

Следует отметить, что спектры ПСА и антител демонстрируют сходные особенности, что обусловлено их общей белковой природой. Однако в спектрах ПСА отчётливо проявляются полосы в области  $1294\text{ см}^{-1}$  и  $1030\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых существенно превышает аналогичные сигналы в спектрах антител. Это указывает на вклад молекул ПСА в усиление ГРП-отклика и подтверждает возможность их селективной детекции на фоне белковых матриц.

На рис. 4 представлена калибровочная зависимость интенсивности ГРП-сигнала в области  $1294\text{ см}^{-1}$  от концентрации ПСА в диапазоне от 1 нг/мл до 1 мкг/мл. Линейная аппроксимация экспериментальных данных описывается уравнением  $y = 1969.1 + 411.4x$ , с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0.96$ , что свидетельствует о высокой степени корреляции между концентрацией антигена и интенсивностью спектрального отклика. Наблюдаемая линейная зависимость подтверждает возможность количественного анализа ПСА на основе интенсивности амидного пика в ГРП-спектре. В диапазоне низких концентраций, начиная с 1 нг/мл, отчётливо регистрируется специфический сигнал, что демонстрирует чувствительность разработанной сенсорной платформы.



**Рис. 3.** Спектры ГРП, зарегистрированные от подложек AuAg@SiNWs после инкубации с различными концентрациями ПСА: от 1 мкг/мл до 1 нг/мл

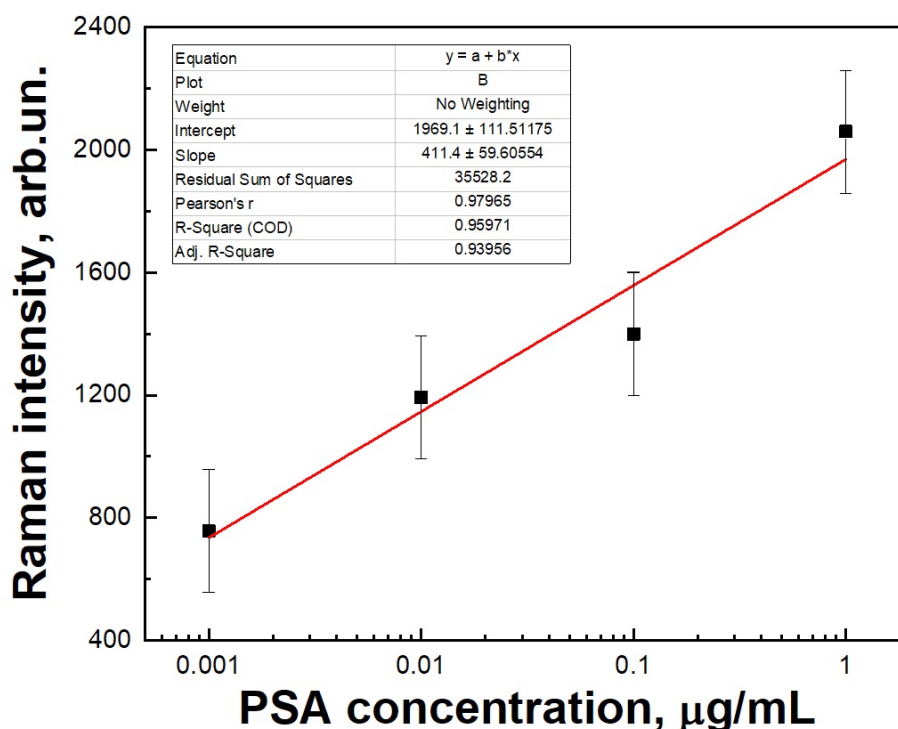


Рис. 4. Калибровочная зависимость интенсивности ГКР-сигнала в области  $1294 \text{ см}^{-1}$  от концентрации ПСА в диапазоне от 1 мкг/мл до 1 нг/мл

#### 4. Заключение

В работе представлена разработка и экспериментальная оценка воспроизводимых и чувствительных подложек для ГКР, основанных на массивах кремниевых нанонитей, модифицированных биметаллическими наночастицами золота и серебра (AuAg@SiNWs). Используемые методы химического травления и металлоосаждения являются технологически простыми, масштабируемыми и совместимыми с кремниевой микроэлектроникой, что делает предложенный подход перспективным для практической реализации.

Толщина массива кремниевых нанонитей составляла около 800 нм, при этом биметаллический слой наночастиц формировался преимущественно в верхней части наноструктур и имел толщину 100–200 нм. Такая архитектура обеспечивает плотное и локализованное размещение наночастиц металлов, способствующее формированию горячих точек и эффективному плазмонному усилению сигнала.

Для обеспечения биоспецифичности сенсора поверхность AuAg@SiNWs была функционализована антителами, специфичными к простатическому специфическому антигену. Проведенный анализ ГКР-спектров продемонстрировал четкую зависимость интенсивности характерных амидных пиков (в частности, в области

$1294$  и  $1030 \text{ см}^{-1}$ ) от концентрации ПСА, начиная с 1 нг/мл. Расчётная калибровочная зависимость в диапазоне 0.001–1 мкг/мл показала высокую степень линейности ( $R^2 = 0.96$ ). Устойчивое присутствие характерных пиков в спектрах при концентрации 1 нг/мл свидетельствует о высокой функциональной чувствительности платформы.

Полученные результаты подтверждают, что подложки на основе AuAg@SiNWs обладают высоким потенциалом для высокочувствительной детекции белковых онкомаркеров, таких как ПСА, и могут быть использованы в качестве основы для создания компактных биосенсоров в рамках лабораторной диагностики и point-of-care систем.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Pinsky P. , Prorok P. C., Yu K., ... Andriole G. L. Extended mortality results for prostate cancer screening in

the PLCO trial with median follow-up of 15 years. *Cancer*. 2017;123(4): 592–599. <https://doi.org/10.1002/cncr.30474>

2. Zangar R. C., Daly D. S., White A. M. ELISA microarray technology as a high-throughput system for cancer biomarker validation. *Expert Review of Proteomics*. 2006;3(1): 37–44. <https://doi.org/10.1586/14789450.3.1.37>

3. Li X., Li W., Yang Q., ... Chang J. Rapid and quantitative detection of prostate specific antigen with a quantum dot nanobeads-based immunochromatography test strip. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014;6(9): 6406–6414. <https://doi.org/10.1021/am5012782>

4. Zhao L., Sun L., Chu X. Chemiluminescence immunoassay. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2009;28(4): 404–415. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.12.006>

5. Presnova G., Presnov D., Krupenin V., ... Rubtsova M. Biosensor based on a silicon nanowire field-effect transistor functionalized by gold nanoparticles for the highly sensitive determination of prostate specific antigen. *Biosensors and Bioelectronics*. 2017;88: 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.08.054>

6. Correia N. A., Batista L. T. A., Nascimento R. J. M., ... Pinheiro A. L. B. Detection of prostate cancer by Raman spectroscopy: a multivariate study on patients with normal and altered PSA values. *Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology*. 2020;204: 111801. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111801>

7. Cheng Z., Choi N., Wang R., ... Choo J. Simultaneous detection of dual prostate specific antigens using surface-enhanced Raman scattering-based immunoassay for accurate diagnosis of prostate cancer. *ACS Nano*. 2017;11(5): 4926–4933. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01536>

8. Hao T., Wu X., Xu L., ... Xu C. Ultrasensitive detection of prostate-specific antigen and thrombin based on gold-upconversion nanoparticle assembled pyramids. *Small*. 2017;13(19): 1603944. <https://doi.org/10.1002/smll.201603944>

9. Zhao J., Wang J., Liu Y., ... Zhao B. Detection of prostate cancer biomarkers via a SERS-based aptasensor. *Biosensors and Bioelectronics*. 2022;216: 114660. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114660>

10. Гончар К. А., Божьев И. В., Шалыгина О. А., Осминкина Л. А. Оптические свойства кремниевых нанонитей, полученных методом металл-стимулированного химического травления с использованием золотых наночастиц. *Письма в ЖЭТФ*. 2023;117(2): 115–120. <https://doi.org/10.31857/S1234567823020052>

11. Шатская М. Г., Назаровская Д. А., Гончар К. А., ... Осминкина Л. А. Фотолуминесцентные пористые кремниевые нанонити как контрастные агенты для биовизуализации. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 161–167. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11819>

12. Nazarovskaia D. A., Domnin P. A., Gyuppenen O. D., ... Osminkina L. A. Advanced bacterial detection with SERS-

active gold- and silver-coated porous silicon nanowires. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2023;87(Suppl. 1): S41–S46. <https://doi.org/10.1134/S1062873823704385>

13. Nazarovskaia D. A., Domnin P. A., Gyuppenen O. D., ... Osminkina L. A. Bimetallic AuAg-coated porous silicon nanowire platform for rapid SERS-based antibiotic susceptibility testing. *Results in Surfaces and Interfaces*. 2025;19: 100524. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2025.100524>

14. Ouhibi A., Raouafi A., Lorrain N., Guendouz M., Raouafi N., Moadhen A. Functionalized SERS substrate based on silicon nanowires for rapid detection of prostate specific antigen. *Sensors & Actuators: B. Chemical*. 2021;330: 129352. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129352>

15. Karyakin A. A., Presnova G. V., Rubtsova M. Y., Egorov A. M. Oriented immobilization of antibodies onto the gold surfaces via their native thiol groups. *Analytical Chemistry*. 2000;72(16): 3805–3811. <https://doi.org/10.1021/ac9907890>

16. Тен Г.Н., Герасименко А. Ю., Щербакова Н. Е., Баранов В. И. Интерпретация ИК и КР спектров альбумина. *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика*. 2019;19(1): 43–57. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-43-57>

## Информация об авторах

Гончар Кирилл Александрович, к. ф.-м. н., с. н. с., физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация); институт Биологического приборостроения РАН (Пушино, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2301-2886>  
k.a.gonchar@gmail.com

Саушкин Николай Юрьевич, к. х. н., н. с., химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-4565-2075>  
sushk\_90@mail.ru

Самсонова Жанна Васильевна, к. х. н., с. н. с., химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0670-0951>  
jvsamsonova@gmail.com

Осминкина Любовь Андреевна, к. ф.-м. н., вед. н. с., физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация); институт Биологического приборостроения РАН (Пушино, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7485-0495>  
osminkina@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 18.04.2025; одобрена после рецензирования 30.04.2025; принята к публикации 12.05.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.