



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2026. Т. 26, вып. 1. С. 102–111

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2026, vol. 26, iss. 1, pp. 102–111

<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2026-26-1-102-111>, EDN: UWN0HY

Научная статья

УДК 543.424.2:621.793.1:677.494.675

Разработка и оптимизация нетканых подложек полиамида-6 для гигантского комбинационного рассеяния



Е. С. Прихожденко

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Прихожденко Екатерина Сергеевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры инноватики Института физики, prikhozhenkoes@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2700-168X>, AuthorID: 850345

Аннотация. В данном исследовании были разработаны и оптимизированы подложки для гигантского комбинационного рассеяния, изготовленные из нетканого материала полиамида-6, который был покрыт золотом методом вакуумного напыления. Особое внимание было уделено влиянию времени напыления (от 1 до 8 мин при постоянном токе 25 мА) на активность подложек. Сканирующая электронная микроскопия показала, что увеличение времени напыления до 6–8 мин приводит к более равномерному покрытию волокон золотом, тогда как при меньших временах (особенно для диапазона 2–4 мин) наблюдаются локальные дефекты покрытия. В качестве модельного анализита использовали 4-меркаптобензойную кислоту в концентрации 10^{-5} М. Для интегрального анализа спектров гигантского комбинационного рассеяния был использован метод главных компонент. Для всех типов подложек был рассчитан коэффициент усиления. Максимальное усиление сигнала $(7.70 \pm 1.02) \cdot 10^4$ для полосы 1073 см^{-1} было достигнуто при времени напыления 8 мин. Особое внимание уделялось также проверке воспроизводимости подложек: были протестированы три идентичных образца, напылив их через маску, и получили среднее значение коэффициента усиления $(7.71 \pm 1.84) \cdot 10^4$ с относительным стандартным отклонением, равным 23.9%. Результаты исследования показали, что созданные подложки могут быть использованы для аналитических применений гигантского комбинационного рассеяния. Тем не менее, для улучшения воспроизводимости результатов необходимо дополнительно оптимизировать параметры напыления.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние, полиамид-6, вакуумное напыление, 4-меркаптобензойная кислота, коэффициент усиления, воспроизводимость подложек

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-79-10270, <https://rscf.ru/project/22-79-10270/>). Автор благодарит Всеволода Аткина за проведённые измерения на сканирующем электронном микроскопе.

Для цитирования: Прихожденко Е. С. Разработка и оптимизация нетканых подложек полиамида-6 для гигантского комбинационного рассеяния // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2026. Т. 26, вып. 1. С. 102–111. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2026-26-1-102-111>, EDN: UWN0HY

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Development and optimization of electrospun polyamide-6 nonwoven substrate for surface-enhanced Raman scattering

E. S. Prikhozhenko

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Ekaterina S. Prikhozhenko, prikhozhenkoes@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2700-168X>, AuthorID: 850345

Abstract. Background and Objectives: Surface-enhanced Raman scattering (SERS) has emerged as a powerful analytical technique for ultrasensitive molecular detection, finding applications in biomedical diagnostics, environmental monitoring, and food safety. However, the widespread adoption of SERS is limited by the need for reproducible, cost-effective substrates with high enhancement factors. While various nanostructured platforms have been explored, polymer-based substrates decorated with noble metals offer unique advantages including flexibility, tunable morphology, and scalability. This study focuses on developing and optimizing SERS-active substrates using electrospun polyamide-6 (PA-6) nonwoven materials coated with gold via vacuum sputtering. The primary objectives were to: (i) systematically investigate the effect of gold deposition time (1–8 min) on substrate morphology and SERS performance; (ii) determine the optimal sputtering parameters for maximum signal enhancement; (iii) evaluate substrate reproducibility using statistical analysis of large-area SERS mapping data. **Materials and Methods:** PA-6 nonwoven substrates were produced by electrospinning from formic/acetic acid solution (1 : 1 ratio, 15 mass.%). Gold was deposited via magnetron sputtering at constant current (25 mA) with varying times (1–8 min). For reproducibility tests, patterned substrates were created



using a mask with a 3×3 mm square holes. 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA, 10^{-5} M in ethanol) was used as analyte. The reference Raman spectra were obtained from 4-MBA (10^{-3} M) on uncoated PA-6. 2500 SERS spectra/substrate (50×50 spectra, 8 substrates) were collected for substrates optimization. In reproducibility study, 22500 total SERS spectra were analyzed (3 substrates \times 3 areas \times 3 maps with 50×50 spectra/map). **Results:** SEM has revealed improved gold coverage uniformity at longer deposition times (6–8 min). Shorter times (2–4 min) have shown discontinuous coatings with defects. Principal component analysis (PCA, PC1 explained variance: 54.3%) has identified optimal performance at 8 min Au deposition. Maximum EF (8 min): $(7.70 \pm 1.02) \cdot 10^4$ at 1073 cm^{-1} . Characteristic 4-MBA peaks ($1073, 1581 \text{ cm}^{-1}$) have shown consistent enhancement profiles. Triplicate substrates have shown average EF = $(7.71 \pm 1.84) \cdot 10^4$ with relative standard deviation of 23.9% across all measurements. **Conclusion:** This study has demonstrated that vacuum-sputtered gold on electrospun PA-6 materials produces effective SERS substrates with enhancement factors $>10^4$. The 8-minute deposition time has yielded optimal performance, balancing coating uniformity with enhancement capability. While the substrates show promise for practical applications, the observed $\sim 24\%$ signal variability suggests opportunities for further optimization. The developed substrates combine the advantages of polymer flexibility with metal-enhanced sensitivity, offering a viable platform for various SERS applications.

Keywords: surface-enhanced Raman scattering, polyamide-6, vacuum sputtering, 4-mercaptobenzoic acid, enhancement factor, substrates reproducibility

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-79-10270, <https://rscf.ru/project/22-79-10270/>). The author thanks Vsevolod Atkin for the SEM measurements.

For citation: Prikhodzhenko E. S. Development and optimization of electrospun polyamide-6 nonwoven substrate for surface-enhanced Raman scattering. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2026, vol. 26, iss. 1, pp. 102–111 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2026-26-1-102-111>, EDN: UWN0HY

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Явление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) лежит в основе эффективного аналитического метода, который позволяет обнаруживать молекулы даже при их крайне низких концентрациях [1–4]. Возникновение ГКР связано с эффектом плазмонного усиления электромагнитного поля вблизи наноструктурированных металлических поверхностей [5, 6]. С момента открытия этого явления в 1970-х гг. [7–9], метод ГКР нашёл широкое применение в различных областях, включая биоанализ [10, 11], медицинскую диагностику [12–14], биосенсоры [15–17]. Однако практическое применение этого метода затруднено из-за необходимости создания стабильных, воспроизводимых и экономически эффективных подложек с высоким коэффициентом усиления.

Современные подложки для ГКР можно разделить на две основные категории: суспензии металлических наночастиц или микроструктуры, декорированные наночастицами [18–20]; плоскостные образцы с наноструктурированной поверхностью [21–24]. Последние могут быть использованы в качестве одноразовых тест-полосок или многоразовых очищаемых сенсоров [25–27]. Среди множества способов создания таких подложек особое внимание привлекает технология вакуумного напыления благородных металлов, таких как золото и серебро, на пористые полимерные матрицы [28, 29]. Этот метод даёт возможность контролировать толщину и форму металлического слоя, что является критически

важным для обеспечения оптимального усиления сигнала.

Нетканые материалы на основе полиамида-6 (ПА-6; polyamide-6, PA-6) являются перспективной основой для ГКР-подложек благодаря их уникальным свойствам: высокой удельной поверхности, химической устойчивости и механической прочности [30–32]. Однако, как показывают последние исследования [33], эффективность таких подложек сильно зависит от параметров напыления (времени, тока, давления) и морфологии получаемого металлического слоя.

В данной работе представлено систематическое исследование влияния времени вакуумного напыления золота (1–8 мин при постоянном токе 25 мА) на морфологические и характеристики ГКР-подложек на основе нетканого ПА-6. В качестве модельного вещества использовался спиртовой раствор 4-меркаптобензойной кислоты (4-МБК; 4-mercaptobenzoic acid, 4-MBA) [34]. Для интегральной оценки эффективности разрабатываемых подложек ГКР использовались метод анализа главных компонент (ГК, principal component analysis, PCA) и расчёт коэффициента усиления (enhancement factor, EF) на определённых полосах ГКР раствора 4-МБК. Особое внимание уделялось оценке воспроизводимости сигнала как на одной подложке, так и между разными образцами. Полученные результаты имеют важное значение для разработки эффективных и воспроизводимых подложек ГКР на основе нетканых материалов, что может расширить возможности применения метода в практической аналитике.



1. Материалы и методы

1.1. Материалы

В работе использовался полиамид-6 (ПА-6), произведенный фирмой Ultramid® (BASF, Людвигсхафен, Германия). Муравьиная (ч.д.а.) и уксусная (х.ч.) кислоты, а также этанол были приобретены у ЗАО Вектон (Санкт-Петербург, Россия). 4-меркаптобензойная кислота (90%) произведена Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США).

1.2. Получение ГКР-подложек

Процесс электроформования ПА-6 проводился на установке NanospiderNSLAB 200S (Elmarco, Чехия) из раствора (15 мас.%) в смеси концентрированных уксусной и муравьиной кислот в соотношении 1:1 [35]. Формирование слоя золота на поверхности нетканого материала проводилось методом вакуумного напыления при фиксированной силе тока (25 мА) и разном времени напыления – 1–8 мин. Также проводилось напыление через металлическую маску с регулярными квадратными отверстиями размером 3×3 мм.

1.3. Инкубация в анализе

Для регистрации сигналов комбинационного рассеяния (КР) и ГКР были приготовлены спиртовые растворы 4-МБК в концентрациях 10^{-3} М и 10^{-5} М соответственно. Подложки размером 5×5 мм помещали в 1 мл раствора аналита и инкубировали в течение 30 мин. Время инкубации выбрано на основе предшествующих работ [36]. Затем подложки промывали спиртом и размещали на измерительный столик. Для измерения сигнала КР в качестве подложки использовали образец ПА-6 без напыления золота.

1.4. Спектроскопия КР

Для регистрации спектров КР и ГКР использовался конфокальный спектрометр Renishaw inVia (Renishaw, Уоттон-андер-Эдж, Великобритания), оснащённый лазером с длиной волны 785 нм. Все измерения проводились с использованием объектива 50× с числовой апертурой 0.5. Параметры измерений сигнала КР: длина волны лазера 785 нм, мощность лазера 2.5 мВт, время получения спектра 30 с. Параметры измерений сигнала ГКР: длина волны лазера 785 нм, мощность лазера 0.1%, время получения спектра 0.5 с. В случае сигнала КР, было зарегистрировано 5 единичных спектров. Для ГКР для каждой подложки регистрировалась карта распределения

сигнала размером 50×50 точек с шагом 1 мкм. При исследовании воспроизводимости сигналов с помощью напыления через маску было получено 3 подложки, на каждой из которых были зарегистрированы по 3 карты 50×50 точек с 3 отдельными ячейками.

1.5. Анализ данных

В процессе работы были использованы данные, полученные с помощью программного обеспечения Renishaw WiRE v.4.2 (Renishaw, Уоттон-андер-Эдж, Великобритания). При необходимости к этим данным применялся инструмент Cosmic Ray Removal для устранения космических лучей. Для удаления полиномиального фона из собранных карт использовался инструмент Subtract Baseline. В качестве функции для удаления фона был выбран полином десятой степени.

Дальнейшая обработка информации выполнялась с применением версии языка Python 3.6 в среде Jupyter Notebook. Для загрузки данных спектроскопии ГКР была задействована библиотека renishawWiRE. Метод анализа главных компонент применялся с помощью decomposition.PCA библиотеки sci-kit learn [37]. Факторный анализ применялся с помощью decomposition.FactorAnalysis библиотеки sci-kit learn.

Аппроксимация двух основных ГКР-полос 1073 и 1581 см^{-1} с помощью модуля curve_fit из библиотеки scipy.optimize производилась по следующей формуле:

$$y = \frac{I \cdot \gamma^2}{(x - x_0)^2 + \gamma^2}, \quad (1)$$

где y – результат аппроксимации, x – волновые числа в области аппроксимации, x_0 – положение пика, I – интенсивность пика, γ – полуширина на полувысоте.

Расчёт коэффициента усиления (КУ) производился по формуле:

$$\text{КУ} = \frac{I_{\text{ГКР}}}{I_{\text{КР}}} \cdot \frac{c_{\text{КР}}}{c_{\text{ГКР}}} \cdot \frac{p_{\text{КР}}}{p_{\text{ГКР}}} \cdot \frac{t_{\text{КР}}}{t_{\text{ГКР}}}, \quad (2)$$

где I – интенсивность, входящая в формулу (1), c – концентрация, p – мощность лазера, t – время накопления сигнала.

Результаты и их обсуждение

В рамках данной работы подложки для ГКР были изготовлены путём вакуумного напыления золота на нетканый материал ПА-6. В процессе эксперимента ток напыления оставался постоянным и составлял 25 мА, а время напыления



изменялось от 1 до 8 мин с шагом в одну минуту. Изображения полученных подложек были получены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ; scanning electron microscopy, SEM) в режиме обратно-отражённых электронов, что позволило детально изучить структуру и качество подложек (рис. 1).

К сожалению, какую-либо закономерность в морфологии получившихся образцов на изображениях СЭМ выявить не удалось, однако стоит отметить, что при малом времени напыления (особенно 2 мин или 4 мин), наблюдаются дефекты на поверхности отдельных нитей. С уве-

личением времени напыления до 6–8 мин наблюдается более равномерное покрытие поверхности нитей слоем Au.

Чтобы оценить, насколько эффективно полученные подложки усиливают эффект ГКР, 4-МБК в концентрации 10^{-5} М (раствор в этиловом спирте) был использован в качестве аналита. Для этого небольшой кусочек нетканого материала размером 5×5 мм, на который было напылено золото, помещали в 1 мл раствора 4-МБК на 30 мин, после чего промывали подложку этиловым спиртом. Такой процесс инкубации с высокой вероятностью обеспечивал прочное

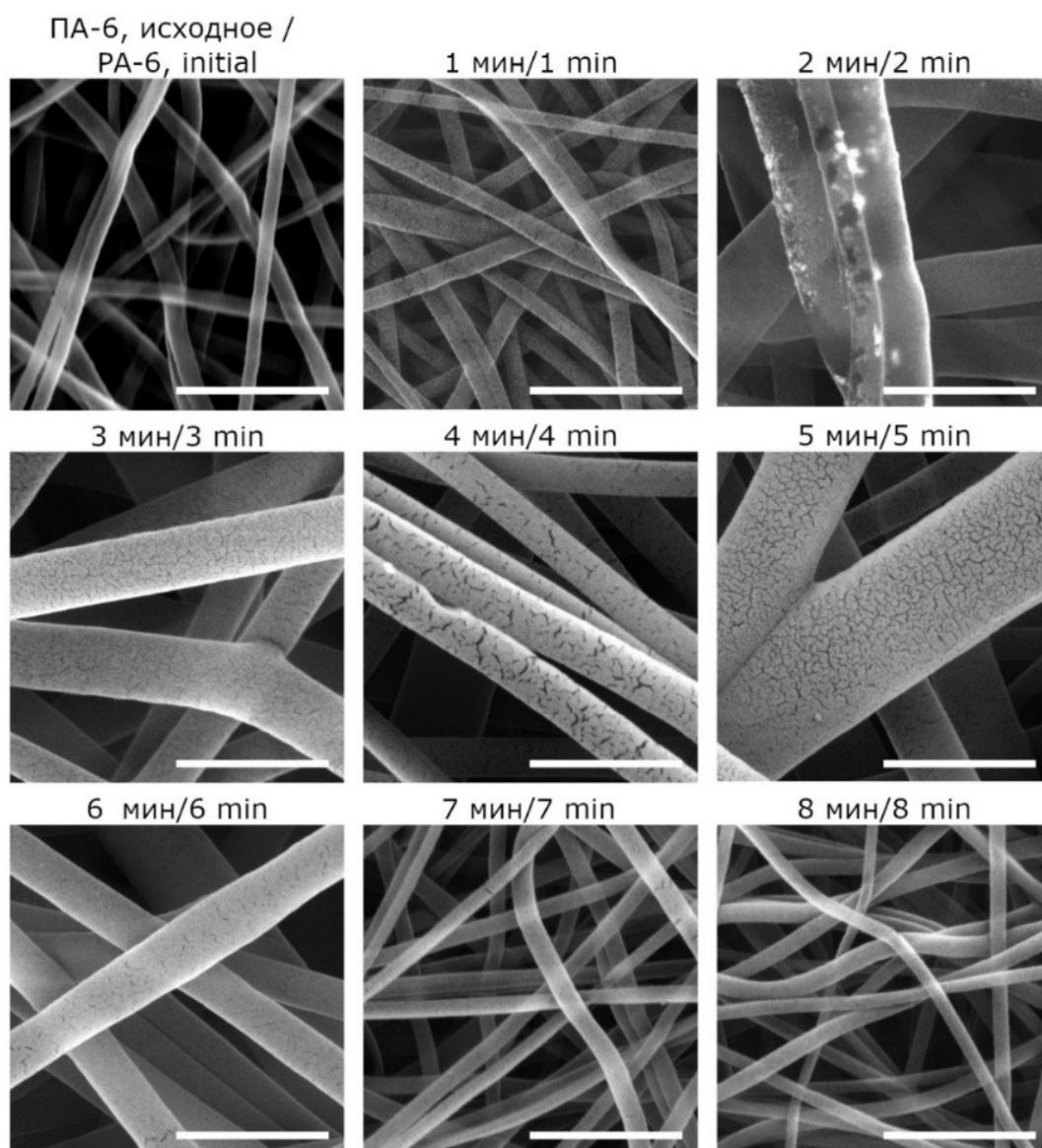


Рис. 1. Изображения СЭМ подложки ПА-6 без нанесения длительного напыления Au (кадр исходное) и после 1–8 мин напыления Au (время указано сверху каждого кадра). Масштабный отрезок 1 мкм

Fig. 1. SEM images of the PA-6 substrate, both before (initial) and after applying gold for 1 to 8 minutes. Scalebar is 1 μ m



связывание (за счёт образования $-S-$) молекул исследуемого вещества (4-МБК) с покрытой золотом поверхностью разрабатываемых подложек ГКР. Измерение проводилось после того, как образцы полностью высохли. С каждой подложки была зарегистрирована карта распределения ГКР сигнала 4-МБК размером 50×50 точек. Таким образом, общий объём анализируемого набора данных составил 9 подложек по 2500 спектров ГКР.

Для проведения интегральной оценки полученных данных (безотносительно интенсивности какой-либо конкретной полосы ГКР) был использован метод анализа главных компонент ГК (РС). При проведении измерений одного аналита данный подход позволяет выявить наиболее характерный спектр ГК1 (РС1) для всего набора данных и, впоследствии, посчитать счета – множители при ГК1 при разложении спектров ГКР на линейную комбинацию главных компонент. При проведении измерений одного аналита данный подход позволяет выявить наиболее характерный спектр ГК1 для всего набора данных (рис. 2, а) и, впоследствии, посчитать счета – множители при ГК1 (рис. 2, б) при разложении спектров ГКР на линейную комбинацию главных компонент.

Поскольку измеряемая концентрация аналита была достаточно низкой, данные оказались достаточно зашумлёнными, что сказалось на доле объяснённой дисперсии. Для ГК1 она оказалась 54.3% (см. рис. 2, а). Получившаяся зависимость счетов ГК1 (PC1 scores) от времени напыления

Au на поверхность ПА-6 оказалась немонотонно возрастающей, приходящей к наибольшим значениям при времени напыления 8 мин (см. рис. 2, б).

Существует ряд других подходов к уменьшению размерности в данных, таких как стохастическое вложение соседей с t -распределением (t -distributed Stochastic Neighbor Embedding, SNE), однако в данном случае такой подход не добавляет информативности. Хотя t -SNE позволяет уменьшить размерность данных до 2, нельзя извлечь информацию о спектральной характеристике каждого из компонентов по-отдельности.

С другой стороны, аналогичные спектры компонент были получены при применении факторного анализа (ФА; factor analysis, FA) к полученным спектрам (рис. 3). В этом случае образцы, полученные при длительности напыления золота 2–4 минуты, также обладали схожими спектральными характеристиками (рис. 3, б).

Чтобы сравнить спектр ГК1 с усредненными спектрами 4-МБК, полученными на разрабатываемых подложках, и убедиться, что подложка, полученная при напылении Au в течение 8 минут, позволяет получить наиболее интенсивный сигнал аналита, были рассчитаны средние спектры и стандартные отклонения (рис. 4, а). На всех типах разрабатываемых подложек спектры ГКР были схожими, за исключением интенсивности: наблюдались полосы 1073 см^{-1} (дыхательная мода колебаний ароматического кольца, симметричный изгиб C–H в плоскости, растяжение C–S) и 1581 см^{-1} (растяжение C–C, асимметричный

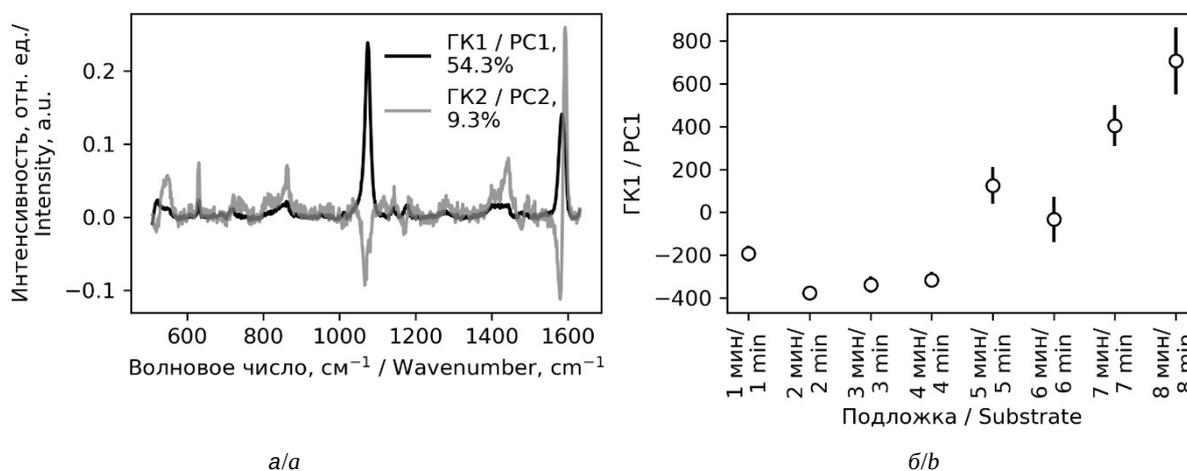


Рис. 2. Спектры ГКР, соответствующие ГК1 и ГК2. Доля дисперсии данных указана в процентах (а). Счета ГК1 для подложек ПА-6 с разным временем депонирования Au (б). Объём выборки – 2500 спектров ГКР раствора 4-МБК (10^{-5} М) на подложку

Fig. 2. SERS spectra corresponding to PC1 and PC2 (a). The explained variance ratio is annotated. PC1 scores for PA-6 substrates with different Au deposition time (b). Dataset size is 2500 SERS spectra of 4-MBA (10^{-5} M) per substrate

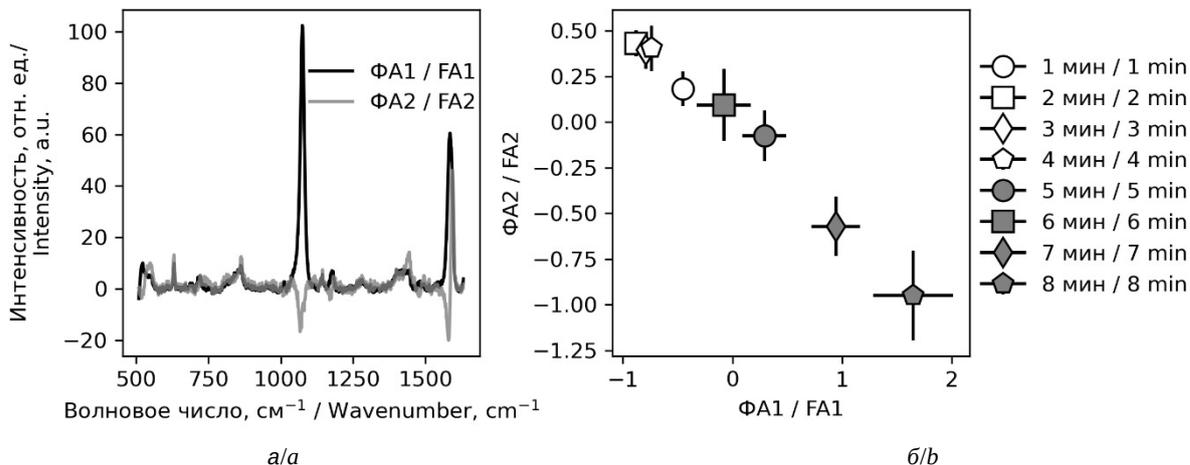


Рис. 3. Спектры ГКР, соответствующие ФА1 и ФА2 (а). Счета ФА1 и ФА2 для подложек ПА-6 с разным временем депонирования Au (б). Объём выборки 2500 спектров ГКР 4-МБК (10^{-5} М) на подложку
 Fig. 3. SERS spectra corresponding to FA1 and FA2 (a). FA1/FA2 scores for PA-6 substrates with different Au deposition time (b). Dataset size is 2500 SERS spectra of 4-MBA (10^{-5} M) per substrate

изгиб в плоскости C–H) [38]. Для более точной оценки интенсивности каждой из колебательных полос, была произведена аппроксимизация кривой по формуле (1), позволяя получить параметры положения пика, полуширины на полувысоте и интенсивности. Данный подход подтвердил,

что наилучшие результаты были получены для ПА-6 после 8 мин напыления золота (рис. 4, б).

Для количественной оценки эффективности подложек был рассчитан коэффициент усиления EF по формуле (2). Поскольку EF необходимо вычислять относительно базового значения,

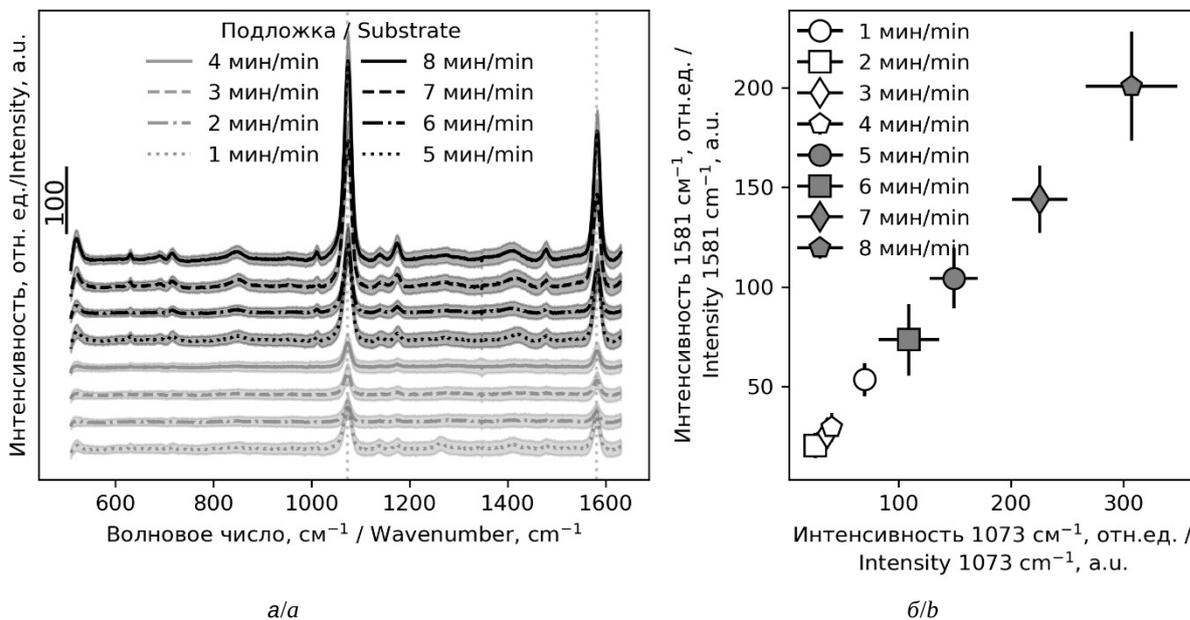


Рис. 4. Средние спектры ГКР раствора 4-МБК (10^{-5} М) со стандартными отклонениями (а). Объём выборки 2500 спектров на подложку. Параметры измерений: длина волны лазера 785 нм, мощность лазера 0.1%, время получения спектра 0.5 с. Вертикальные пунктирные линии соответствуют полосам 1073 и 1581 cm^{-1} . Интенсивности полос 1073 и 1581 cm^{-1} , полученные путём аппроксимации с помощью функции Лоренца (б)

Fig. 4. Mean SERS spectra of 4-MBA (10^{-5} M) with standard deviations (a). Dataset size is 2500 SERS spectra per substrate. Measurement parameters: laser wavelength is 785 nm, laser power is 0.1%, spectrum acquisition time is 0.5 s. Vertical dotted lines correspond to the bands 1073 and 1581 cm^{-1} . Intensities of 1073 and 1581 cm^{-1} bands calculated based on Lorentz function (b)



интенсивности сигнала аналита без подложки ГКР, были зарегистрированы спектры КР 4-МБК в концентрации 10^{-3} М на ПА-6 без напылённого золота (рис. 5, а). Формула для расчёта EF позволяет учитывать разницу в концентрациях аналита, мощности лазера и времени регистрации единичного спектра, поскольку зачастую данные параметры отличаются при измерениях спектров КР и ГКР. Величина EF рассчитана как для полосы 1073 см^{-1} , так и для 1581 см^{-1} (рис. 5, б).

График зависимости коэффициента эффективности EF от времени напыления Au (рис. 5, б) оказался похож на результаты оценки по шкале ГК1 (PC1 scores) (см. рис. 2, б), что подтверждает обоснованность использования такого показателя в качестве интегрального. Максимальный коэффициент EF наблюдался для полосы 1073 см^{-1} при времени напыления 8 мин, и составил $(7.70 \pm 1.02) \cdot 10^4$.

Другим важным критерием для подложек ГКР является воспроизводимость усиления как по поверхности одной подложки, так и между разными подложками, полученными одинаковыми методами. С этой целью было создано 3 подложки с одинаковым временем напыле-

ния Au (8 мин), однако, процесс напыления производился через металлическую маску с регулярными квадратными отверстиями размером 3×3 мм. Фото полученной регулярной структуры на поверхности нетканого материала ПА-6 продемонстрировано на рис. 6, а. Процедура добавления аналита на подобную регулярную структуру была аналогична подложкам со сплошным напылением Au: со-инкубация в спиртовом растворе 4-МБК в концентрации 10^{-5} М в течение 30 мин, однократная промывка этиловым спиртом и сушка на воздухе. Далее на каждой из трех подложек были выбраны 3 отдельные ячейки, на каждой из которых было зарегистрировано по 3 карты 50×50 точек. Средние спектры ГКР со стандартными отклонениями на каждую отдельную ячейку (3 карты 50×50 точек – это 7500 спектров ГКР) представлены на рис. 6, б. Далее на основе полученных спектральных данных был рассчитан и усреднён для каждой повторности подложки коэффициент EF (рис. 6, в). Каждое значение КУ (EF) было вычислено на основе 22500 спектров ГКР (3 ячейки по 3 карты, 50×50 точек каждая). Таким образом, КУ для полосы 1073 см^{-1} для каждой подложки составили: $(7.57 \pm 1.60) \cdot 10^4$; $(7.68 \pm 1.96) \cdot 10^4$; $(7.87 \pm$

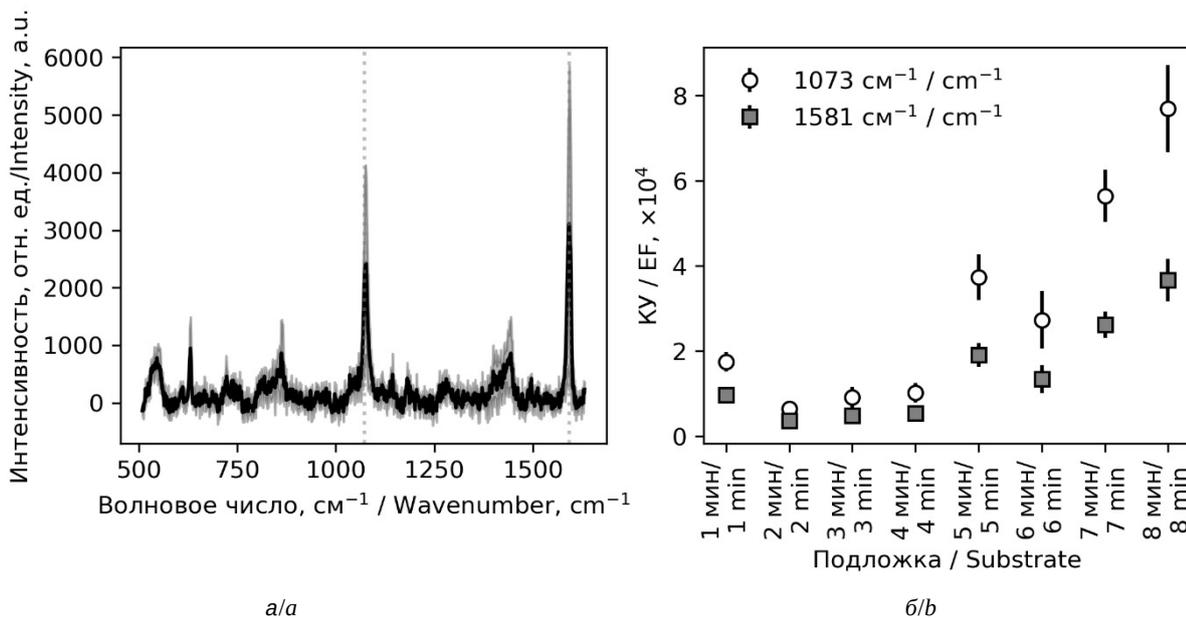


Рис. 5. Средний спектр КР ($n = 5$) 4-МБК (10^{-3} М) со стандартным отклонением. Параметры измерений: длина волны лазера 785 нм, мощность лазера 10%, время получения спектра 30 с. Вертикальные пунктирные линии соответствуют полосам 1073 и 1581 см^{-1} (а). Коэффициенты усиления, посчитанные для полос 1073 и 1581 см^{-1} (среднее значение и стандартное отклонение) (б)

Fig. 5. Mean Raman spectrum ($n = 5$) of 4-MBA (10^{-3} M) with standard deviation (a). Measurement parameters: laser wavelength is 785 nm, laser power is 10%, spectrum acquisition time is 30 s. Vertical dotted lines correspond to the bands 1073 and 1581 см^{-1} (a). EF calculated for the bands 1073 and 1581 см^{-1} (mean and standard deviation) (b)

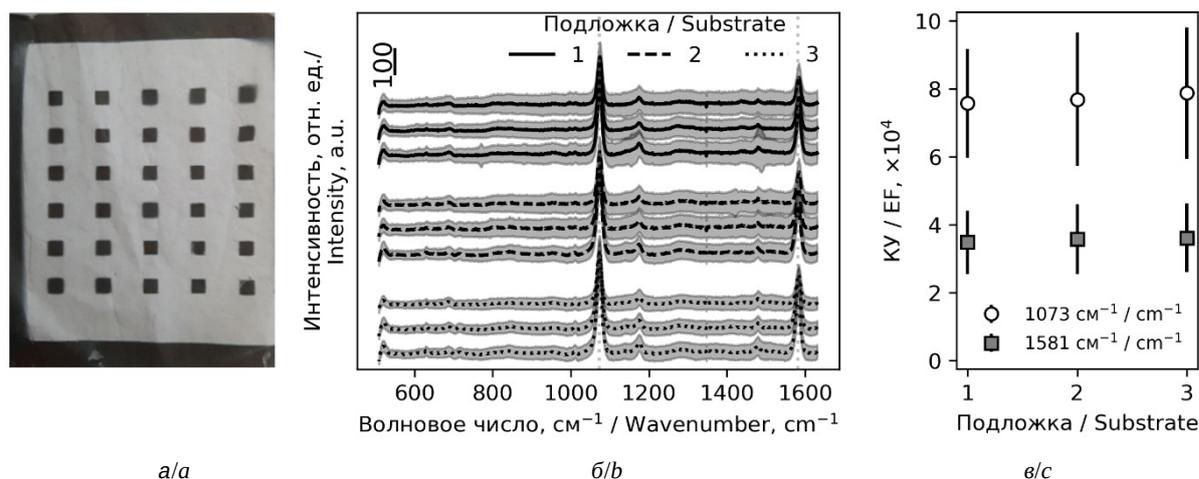


Рис. 6. Фотография подложки ПА-6 после напыления Au в течение 8 мин через маску с квадратными отверстиями 3×3 мм (а). Проверка воспроизводимости: 3 подложки по три ячейки с тремя картами. Средние спектры ГРП 4-МБК (10⁻⁵ М) со стандартными отклонениями для отдельных ячеек. Вертикальные пунктирные линии соответствуют полосам 1073 и 1581 см⁻¹ (б). Коэффициент усиления для полос 1073 и 1581 см⁻¹, среднее значение и стандартное отклонение для каждой подложки (в)

Fig. 6. Photo of PA-6 substrate after 8 min Au deposition through mask with 3×3 mm rectangular holes (a). Reproducibility test. 3 maps 50×50 (2500 SERS spectra) per 3 areas per 3 separate substrates. Mean SERS spectra of 4-MBA (10⁻⁵ M) with standard deviations of separate areas (3 maps 50×50 = 7500 SERS spectra). Vertical dotted lines correspond to the bands 1073 and 1581 cm⁻¹ (b). EF calculated for the bands 1073 and 1581 cm⁻¹ (mean and standard deviation) per separate substrates (3 maps 50×50 per 3 areas = 22500 SERS spectra) (c)

± 1.93)·10⁴ соответственно, а относительные стандартные отклонения были 21.1, 25.5 и 24.5% соответственно. Средние показатели для трех подложек: коэффициент усиления (7.71 ± 1.84)·10⁴, относительное стандартное отклонение 23.9%.

Заключение

В ходе работы были разработаны подложки для гигантского комбинационного рассеяния на основе нетканого материала полиамид-6 с вакуумным напылением золота. Исследовано влияние времени напыления (1–8 мин) на морфологию поверхности и усиление сигнала ГРП на примере 4-меркаптобензойной кислоты в концентрации 10⁻⁵ М. СЭМ-анализ показал, что увеличение времени напыления до 6–8 мин способствует более равномерному покрытию нитей ПА-6 слоем Au, тогда как при малых временах (2–4 мин) наблюдались локальные дефекты. Наибольший коэффициент усиления для полосы 1073 см⁻¹ был получен при времени напыления 8 мин, он составил (7.70 ± 1.02)·10⁴. Оценка воспроизводимости проводилась на трёх идентичных подложках с напылением Au в течение 8 мин. На каждой подложке было зарегистрировано по 9 карт ГРП (50×50 точек). Полученный коэффициент усиления составил (7.71 ± 1.84)

× 10⁴ с относительным стандартным отклонением ~23.9%. В ходе исследования удалось оптимизировать процедуру получения эффективных ГРП подложек методом вакуумного напыления Au на поверхность нетканого материала ПА-6. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования таких подложек для детектирования низких концентраций аналитов.

Список литературы / References

1. Nie S., Emory S. R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 1997, vol. 275, no. 5303, pp. 1102–1106. <https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102>
2. Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L. T., Itzkan I., Dasari R. R., Feld M. S. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.*, 1997, vol. 78, pp. 1667–1670. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1667>
3. Chen Q., Wang J., Yao F., Zhang W., Qi X., Gao X., Liu Y., Wang J., Zou M., Liang P. A review of recent progress in the application of Raman spectroscopy and SERS detection of microplastics and derivatives. *Microchimica Acta*, 2023, vol. 190, art. 465. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-06044-y>
4. Kaushik A., Singh J., Soni R., Singh J. P. MoS₂-Ag nanocomposite-based SERS substrates with an ultralow detection limit. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, vol. 6,



- iss. 11, pp. 9236–9246. <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c00813>
5. Itoh T., Procházka M., Dong Z. C., Ji W., Yamamoto Y. S., Zhang Y., Ozaki Y. Toward a new era of SERS and TERS at the nanometer scale: From fundamentals to innovative applications. *Chem. Rev.*, 2023, vol. 123, iss. 4, pp. 1552–1634. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00316>
 6. Chaudhry I., Hu G., Ye H., Jensen L. Toward modeling the complexity of the chemical mechanism in SERS. *ACS Nano*, 2024, vol. 18, iss. 32, pp. 20835–20850. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c07198>
 7. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, vol. 26, iss. 2, pp. 163–166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
 8. Jeanmaire D. L., Van Duyne R. P. Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 84, iss. 1, pp. 1–20. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80224-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80224-6)
 9. Albrecht M. G., Creighton J. A. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, vol. 99, iss. 15, pp. 5215–5217. <https://doi.org/10.1021/ja00457a071>
 10. Sultangaziyev A., Ilyas A., Dyussupova A., Bukasov R. Trends in application of SERS substrates beyond Ag and Au, and their role in bioanalysis. *Biosensors*, 2022, vol. 12, iss. 11, art. 967. <https://doi.org/10.3390/bios12110967>
 11. Tahir M. A., Dina N. E., Cheng H., Valev V. K., Zhang L. Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis and diagnosis. *Nanoscale*, 2021, vol. 13, iss. 27, pp. 11593–11634. <https://doi.org/10.1039/D1NR00708D>
 12. Li J. Q., Dukes P. V., Lee W., Sarkis M., Vo-Dinh T. Machine learning using convolutional neural networks for SERS analysis of biomarkers in medical diagnostics. *J. Raman Spectrosc.*, 2022, vol. 53, no. 12, pp. 2044–2057. <https://doi.org/10.1002/jrs.6447>
 13. Liu X., Guo J., Li Y., Wang B., Yang S., Chen W., Wu X., Guo J., Ma X. SERS substrate fabrication for biochemical sensing: Towards point-of-care diagnostics. *J. Mater. Chem. B*, 2021, vol. 9, iss. 40, pp. 8378–8388. <https://doi.org/10.1039/D1TB01299A>
 14. Yang J., Chen X., Luo C., Li Z., Chen C., Han S., Lv X., Wu L., Chen C. Application of serum SERS technology combined with deep learning algorithm in the rapid diagnosis of immune diseases and chronic kidney disease. *Sci. Rep.*, 2023, vol. 13, no. 1, art. 15719. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-42719-5>
 15. Lyu N., Hassanzadeh-Barforoushi A., Rey Gomez L. M., Zhang W., Wang Y. SERS biosensors for liquid biopsy towards cancer diagnosis by detection of various circulating biomarkers: Current progress and perspectives. *Nano Converg.*, 2024, vol. 11, art. 22. <https://doi.org/10.1186/s40580-024-00428-3>
 16. Cheng H., Chen R., Zhan Y., Dong W., Chen Q., Wang Y., Zhou P., Gao S., Huang W., Li L., Feng J. Novel ratiometric surface-enhanced Raman scattering (SERS) biosensor for ultrasensitive quantitative monitoring of human carboxylesterase-1 in hepatocellular carcinoma cells using Ag–Au nanoflowers as SERS substrate. *Anal. Chem.*, 2024, vol. 96, iss. 46, pp. 18555–18563. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c04763>
 17. Oliveira D., Carneiro M. C. C. G., Moreira F. T. C. SERS biosensor with plastic antibodies for detection of a cancer biomarker protein. *Microchim. Acta*, 2024, vol. 191, art. 238. <https://doi.org/10.1007/s00604-024-06327-y>
 18. Du Z., Qi Y., He J., Zhong D., Zhou M. Recent advances in applications of nanoparticles in SERS *in vivo* imaging. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2021, vol. 13, iss. 2, art. e1672. <https://doi.org/10.1002/wnan.1672>
 19. Bagheri P., Eremina O. E., Fernando A., Kamal M., Stegis I., Vazquez C., Shishido S. N., Kuhn P., Zavaleta C. A Systematic Approach toward Enabling Maximal Targeting Efficiency of Cell Surface Proteins with Actively Targeted SERS Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, vol. 16, iss. 13, pp. 15847–15860. <https://doi.org/10.1021/acsmi.3c18959>
 20. Berge M., Doweck A., Prognon P., Legrand F. X., Tfayli A., Lê L. M. M., Caudron E. Optimization of experimental conditions by surface enhanced Raman Scattering (SERS) spectroscopy with gold nanoparticles suspensions. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2022, vol. 268, art. 120628. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120628>
 21. Yang Q., Sun D.-W., Pu H. Porous materials nanohybridized with metal nanoparticles as substrates for enhancing SERS detection in food safety applications. *Trends Food Sci. Technol.*, 2023, vol. 141, art. 104202. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104202>
 22. Feizpour M., Liu Q., Van der Donck T., Thienpont H., Meulebroeck W., Ottevaere H. Characterizing planar SERS substrates: Unraveling the link between physical characteristics and performance metrics. *J. Phys. Photonics*, 2024, vol. 6, iss. 2, art. 025002. <https://doi.org/10.1088/2515-7647/ad2528>
 23. Jin J., Guo Z., Fan D., Zhao B. Spotting the driving forces for SERS of two-dimensional nanomaterials. *Mater. Horizons*, 2023, vol. 10, iss. 4, pp. 1087–1104. <https://doi.org/10.1039/D2MH01241C>
 24. Liu Y., Qin Z., Deng J., Zhou J., Jia X., Wang G., Luo F. The Advanced Applications of 2D Materials in SERS. *Chemosensors*, 2022, vol. 10, iss. 11, art. 455. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10110455>
 25. Prikhozhenko E. S., Bratashov D. N., Gorin D. A., Yashchenok A. M. Flexible surface-enhanced Raman scattering-active substrates based on nanofibrous membranes. *Nano Res.*, 2018, vol. 11, pp. 4468–4488. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2064-2>
 26. Wang L., Wang X., Cheng L., Ding S., Wang G., Choo J., Chen L. SERS-based test strips: Principles, designs and applications. *Biosens. Bioelectron.*, 2021, vol. 189, art. 113360. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113360>
 27. Sheng E., Lu Y., Xiao Y., Li Z., Wang H., Dai Z. Simultaneous and ultrasensitive detection of three pesticides using a surface-enhanced Raman scattering-based lateral flow assay test strip. *Biosens. Bioelectron.*, 2021,



- vol. 181, art. 113149. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113149>
28. Soden D., Taqy S., Ghosh K., Haque A. A tunable approach to fabricate cost-effective SERS substrates using Au nanoparticles by sputtering deposition. *Bull. Mater. Sci.*, 2025, vol. 48, art. 30. <https://doi.org/10.1007/s12034-024-03395-x>
 29. Nguyen T. H. T., Nguyen T. M. A., Sai C. D., Le T. H. Y., Tran T. N. A., Bach T. C., Le V. V., Pham N. H., Ngac A. B., Nguyen V. T., Tran T. H., Chi T. H. K. Efficient surface enhanced Raman scattering substrates based on complex gold nanostructures formed by annealing sputtered gold thin films. *Opt. Mater.*, 2021, vol. 121, art. 111488. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111488>
 30. Metwally B. S., Zayed A. M., Rashed S. A., El-Sheikh M. N., Hamouda A. S. Sustainable nano-nonwoven fabric production from recycled polyamide 6 waste via electrospinning: Controlling characteristics and comprehensive analytical study. *Adv. Mater. Technol.*, 2023, vol. 8, iss. 18, art. 2300509. <https://doi.org/10.1002/admt.202300509>
 31. Mahmud M. B., Rahman S. S., Fashandi M., Lee P. C., Park C. B. Hydrophilic-to-hydrophobic conversion of polyamide 6-based mat via polyvinylidene fluoride nanofiber integration with enhanced oil-water separation. *Mater. Today Sustain.*, 2023, vol. 24, art. 100559. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100559>
 32. Lasenko I., Sanchaniya J. V., Kanukuntla S. P., Ladani Y., Viluma-Gudmona A., Kononova O., Luisis V., Tipans I., Selga T. The mechanical properties of nanocomposites reinforced with PA6 electrospun nanofibers. *Polymers*, 2023, vol. 15, iss. 3, art. 673. <https://doi.org/10.3390/polym15030673>
 33. Yingying H., Jiangtao X., Sihang Z., Zhichao L., Dagan M., Shouxiang J. Au-coated quartz fabric by plasma treatment as a flexible SERS substrate for rapid detection of harmful substances. *Microchem. J.*, 2024, vol. 196, art. 109700. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109700>
 34. Wang K., Li J. Reliable SERS detection of pesticides with a large-scale self-assembled Au@4-MBA@Ag nanoparticle array. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, vol. 263, art. 120218. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120218>
 35. Klimova S. A., Atkin V. S., Usachev A. N., Pchelkin I. A., Presnyakov D. V., Mitin D. M., Savonin A. A., Kirillova I. V. Metallized nonwoven electrospun polyamide-6 nanofibers for energy production and storage. *Fibre Chem.*, 2017, vol. 49, no. 3, pp. 200–204. <https://doi.org/10.1007/s10692-017-9869-8>
 36. Saveleva M., Prikhozhdenko E., Gorin D., Skirtach A. G., Yashchenok A., Parakhonskiy B. Polycaprolactone-based, porous CaCO₃ and Ag nanoparticle modified scaffolds as a SERS platform with molecule-specific adsorption. *Front. Chem.*, 2020, vol. 7, art. 888. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00888>
 37. Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A., Michel V., Thirion B., Grisel O., Blondel M., Prettenhofer P., Weiss R., Dubourg V., Vanderplas J., Passos A., Cournapeau D., Brucher M., Perrot M., Duchesnay É. Scikit-learn: Machine learning in Python. *J. Mach. Learn. Res.*, 2011, vol. 12, pp. 2825–2830. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1201.0490>
 38. Ho C. H., Lee S. SERS and DFT investigation of the adsorption behavior of 4-mercaptobenzoic acid on silver colloids. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2015, vol. 474, pp. 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.004>

Поступила в редакцию 05.05.2025; одобрена после рецензирования 10.06.2025; принята к публикации 11.07.2025; опубликована 31.03.2026

The article was submitted 05.05.2025; approved after reviewing 10.06.2025; accepted for publication 11.07.2025; published 31.03.2026