

利用石墨烯化学传感器和机器学习进行稳健的化学分析

摘要

离子敏感场效应晶体管 (ISFET) 已经成为化学传感应用中不可或缺的工具。ISFET 的工作原理是将化学溶液成分的变化转换为电信号, 使其成为环境监测、医疗保健诊断和工业过程控制的理想选择。ISFET 技术的最新进展, 包括功能化多路复用阵列和高级数据分析, 提高了其性能。在这里, 我们展示了结合机器学习算法来构建预测模型的优势, 使用 ISFET 传感器生成的广泛数据集来执行分类和量化任务。这种集成还为 ISFET 的工作提供了新的视角, 超出了仅靠人类专业知识所能得出的范围。此外, 它还缓解了与周期、传感器间和芯片间变化相关的实际挑战, 为 ISFET 在商业应用中更广泛的采用铺平了道路。具体来说, 我们使用基于非功能化石墨烯的 ISFET 阵列生成的数据来训练人工神经网络, 该网络具有识别食品欺诈、食品腐败和食品安全问题的卓越能力。我们预计, 紧凑、节能和可重复使用的基于石墨烯的 ISFET 技术与强大的机器学习算法的融合有可能彻底改变微妙化学和环境变化的检测, 提供适用于广泛领域的快速、数据驱动的见解。

关键词: 离子敏感场效应晶体管 (ISFET); 人工神经网络; 化学传感应用

1 引言

化学传感器通过将液体物质的化学成分转化为电信号, 在环境监测、医疗诊断和工业过程控制中发挥着至关重要的作用 [5]。在这些传感器中, 离子敏感场效应晶体管 (ISFET) 由于其出色的敏感性和高度可扩展的设计, 成为一种有前景的技术。ISFET 最早由 Bergveld 于 1970 年通过测量溶液中 Na^+ 离子的浓度展示其操作原理。随着碳纳米管、纳米线、石墨烯等新型纳米材料的出现, 新的通道材料被融入现有的 ISFET 架构中, 石墨烯尤其由于其大表面与体积比、化学惰性、高载流子迁移率及与共价和非共价功能化技术的兼容性, 成为理想的 ISFET 通道材料 [7]。近年来, 基于石墨烯的功能化 ISFET 阵列被用于检测不同离子的存在及浓度。然而, ISFET 的可靠性受到周期性变化、传感器间差异和芯片间差异等非理想因素的影响, 这些因素源于制造工艺、材料特性、环境条件和设计考虑, 阻碍了 ISFET 在商业应用中的广泛采用。因此, 开发一种全面的方法来确保 ISFET 的可靠性, 可能会带来革命性的影响 [9]。

在这项研究中, 我们利用机器学习的能力来缓解上述挑战, 使用非功能化石墨烯基 ISFET 作为测试平台。尽管之前的研究使用机器学习算法分析 ISFET 数据时, 主要集中在提高灵敏度或选择性上, 但较少关注如何解决 ISFET 群体间响应差异的问题 [2]。我们首先使用 pH

测量作为基准，展示我们方法的有效性。通过统计分析和简单的机器学习算法，我们评估了与石墨烯基 ISFET 的传输特性直接相关的各种人类派生的性能指标 (FOM)。接着，我们尝试将这些人类派生的 FOM 与从人工神经网络 (ANN) 模型中最大激活节点所获得的感兴趣区域进行关联，该模型是基于相同的 pH 数据集进行训练的。我们观察到，ANN 使用石墨烯 ISFET 特性中的不同区域来识别给定类别，而其他区域则用于区分不同类别。这凸显了 ANN 在识别超越人类派生 FOM 的特征方面的有效性。换句话说，我们的传感方法将变化缓解和分类的任务转移给了机器学习模型。我们的结果表明，单一传感器设计可以应用于多个应用领域，而无需进行传感器校准或模型再训练。此外，我们通过引入梯度训练，将机器学习分析的范围扩展到传统的分类任务之外，实现了量化。

最后，我们将这些机器学习辅助的石墨烯基 ISFET 应用于解决食品行业中的挑战。我们创建了数据集，使我们能够鉴别常见食品产品、量化食品掺假情况并识别食品安全问题。此外，我们还展示了这种传感方法可以同时评估各种果汁的身份和变质状态。我们相信，通过一系列机器学习方法增强的微型化石石墨烯基 ISFET 技术，可以成为食品供应链及其他领域广泛化学传感应用的低成本平台。

2 相关工作

本研究探讨了基于石墨烯的 ISFET 在 pH 值测量中的应用，并通过机器学习方法缓解了传统 ISFET 设计中的非理想因素带来的响应变化问题 [4]。尽管石墨烯 ISFET 对 pH 值表现出良好的灵敏度，但由于周期间、传感器间和芯片间的差异，其可靠性和精度受到影响 [1]。研究通过多重 FOM (性能指标) 分析并结合机器学习，成功提升了 ISFET 在面对非理想变化时的稳定性和分类准确性 [10]。采用 k 最近邻 (k-NN) 算法对不同 FOM 的影响进行评估，结果显示 VDirac,f、I_{hys} 和 I_{max/min,nf} 是有效的指标，可以提升 pH 监测的准确性。此外，研究表明，结合机器学习的石墨烯 ISFET 技术能够在不进行复杂校准或重新训练模型的情况下，广泛应用于食品安全等领域，展现了其在化学传感器中的巨大潜。

2.1 FET 算法选择

场效应晶体管 (FET) 传感器因其快速响应、低输出阻抗以及标准集成电路制造技术中的小型化潜力而成为颇具吸引力的电位 (生物) 化学测量设备。然而，这些传感器在实际应用中的广泛采用仍然受到限制，这主要是由于时间漂移和交叉敏感性在测量中引入了相当大的误差。可以通过联合使用一系列 FET 传感器 (选择性地选择目标离子和主要干扰离子) 和机器学习 (ML) 方法来纠正这种不理想情况，以便连续准确地预测离子浓度。我们研究了线性回归 (LR)、支持向量回归 (SVR) 和最先进的深度神经网络 (DNN) 在通过组合 H⁺、Na⁺ 和 K⁺ 离子敏感 FET (ISFET) 序列监测 pH 值时的预测性能在真实水质评估条件下连续 90 天收集的读数。所提出的 ML 算法根据从商用 pH 传感器获得的参考在线测量值进行训练。结果显示，DNN 的能力更强，可以提供超过一周的精确 pH 监测，与标准两点传感器校准方法相比，相对均方根误差有了明显降低潜 [3]。

2.2 通过线性回归 (LR) 进行补偿

我们首先通过 LR 对 ISFET 输出和现场 pH 测量之间的时间关系进行建模，如 Python 库 scikit-learn [32] 中提供的那样。LR 模型可以解释为具有图 3 (a) 的线性单位增益激活的浅层人工神经网络。给定的 N 个样本序列训练集由 $(x(1), y(1)), \dots, (x(N), y(N))$ 表示。 $x(n)$ 是每个 ISFET 的 128 个样本的标准化输入向量。 $y(n)$ 的 LR 估计值，即样品序列中相应的标准化真实输出 pH 值描述为：

$$y(n) = b + w \cdot x(n) = b + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^{128} w_i(j) x_i(n, j)$$

其中 n 是样本序列的索引， i 是 ISFET 传感器的索引， j 表示 5 分钟周期内每个 ISFET 测量的整数倍延迟， b 是截距或偏置项， $w(j)$ 是 j - w 权重向量的回归系数或权重， \cdot 是点积算子。使用残差平方和 (SSR) 评估的普通最小二乘法找到了最佳拟合，相当于最小化均方误差 (MSE) [6]。

2.3 通过支持向量回归 (SVR) 进行补偿

非线性 SVR 算法是支持向量机 (SVM) 的回归估计器，可以表示为：

$$y(n) = b + w \cdot \varphi(x(n))$$

其中 $\varphi(\cdot)$ 是非线性映射函数。为了找到估计量 $\hat{y}(n)$ ， ϵ -SVR 解决了凸优化问题，其中 ϵ 定义了与目标样本序列 $y(m)$ 的最大可容忍偏差 [33]。通常使用拉格朗日乘子 $\alpha(m)$ 、 $\alpha^*(m)$ 以对偶形式求解优化。在这种形式中， w 可以描述为：

$$w = \sum_{m=1}^N (\alpha(m) - \alpha^*(m)) \varphi(x(m))^T$$

估计量 $\hat{y}(n)$ 变为：

$$y(n) = b + \sum_{m=1}^N (\alpha(m) - \alpha^*(m)) \varphi(x(m))^T \cdot \varphi(x(n))$$

对于输入的非线性映射，我们使用了核技巧：由径向基函数 $\text{RBF}(\cdot)$ 隐含的无限维函数 $(\varphi(x(m)))^T \varphi(x(n)) = e^{-\|x(m) - x(n)\|^2}$

2.4 通过多层感知器 (MLP) 进行补偿

我们评估了由位于输入和输出之间的多个隐藏层组成的深度神经网络 (DNN)。这些层可以根据其宽度（即处理节点或神经元的数量）和深度（即层数）进行定制。因此，它们为配置如何在网络的不同层处理传感器信号提供了额外的灵活性。我们首先评估了 MLP 的性能。MLP 的每一层都与前一层完全连接，将输入样本序列向前馈送到遵循方程的整个隐藏层：

$$y_k(n) = \text{ReLU}(b_k + W_k \cdot x_k(n))$$

其中 k 是对应于层数的整数， b_k 和 $y_k(n)$ 分别是包含该层中所有神经元偏差和输出的向量， W_k 是第 k 层中神经元权重的矩阵， $x_k(n)$ 是该层的输入向量。输入向量由前一层的神经元输出组成。修正线性单元 (ReLU) 是遵循 $\text{ReLU}(x) = \max(0, x)$ 的非线性激活函数。输出层是线性的，遵循 (1)，输入来自最新隐藏层的输出特征 $y_k(n)$ 。

使用具有七个隐藏层和约 351 kpara 米的 MLP 模型。所有 DNN 都是使用 Keras 接口开发的，并通过 Adabound 优化器使用梯度下降进行训练以最大化 R^2 损失 [8]。

3 本文方法

3.1 本文方法概述

基于石墨烯的 ISFET（离子敏感场效应晶体管）已被证明对液体溶液的 pH 值具有敏感性，这使得它们在各种传感应用中具有很大的潜力。然而，由于非理想因素导致的 ISFET 响应变化，如周期间、传感器间和芯片间的差异，这一技术的商业化应用受到了限制。这些变化受到制造工艺和环境条件等因素的影响，使得 ISFET 在实现可靠的连续 pH 监测中变得复杂。石墨烯 ISFET 的灵敏度通常通过 Dirac 电压 (V_{Dirac}) 来评估，该电压反映了源极到漏极电流 (I_{DS}) 随施加的门电压变化而产生的 pH 响应。然而， V_{Dirac} 灵敏度会受到非理想因素的影响，导致预测的 pH 值与真实值之间出现偏差。当考虑到不同周期、传感器和芯片之间的变化时，这一问题尤为突出。为了解决这一挑战，研究者们开始寻求其他具有较少变化且能保持高 pH 灵敏度的物理相关指标 (FOMs)。

首先，本文探讨了狄拉克电压 (V_{Dirac}) 对于预测结果的性能。如图 1 所示：狄拉克电压对于预测整数 PH 值有重要意义，相对于标准缓冲溶液的 pH 值绘制。拟合线是使用线性回归创建的。灵敏度确定为 $S = 52 \text{ mV pH}^{-1}$ ，确定系数（回归分数）为 $R^2 = 0.98$ 。

但以上结果为理想条件下的测试结果，当考虑周期与周期、传感器与传感器以及芯片与芯片之间的变化时，狄拉克电压的拟合性能大幅度下降，如图 2 所示

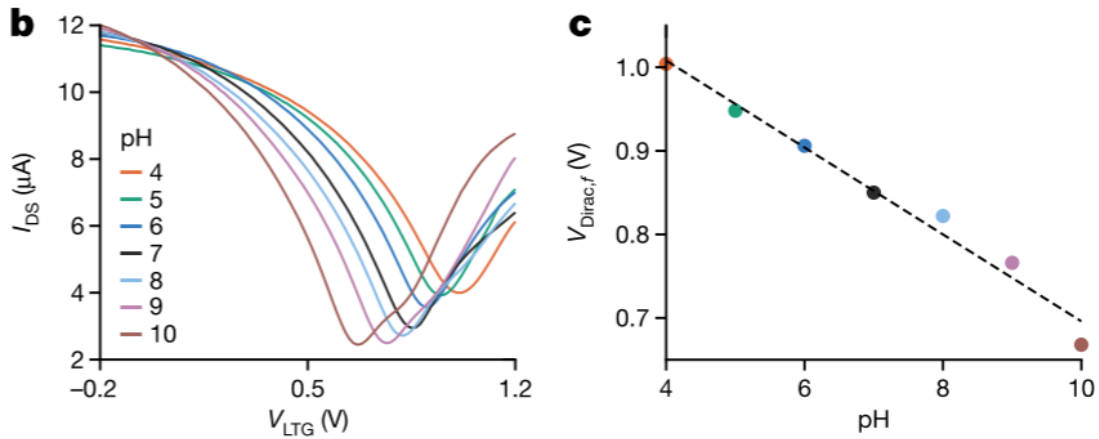


图 1. 理想条件下狄拉克电压对 PH 整数值分类的拟合曲线

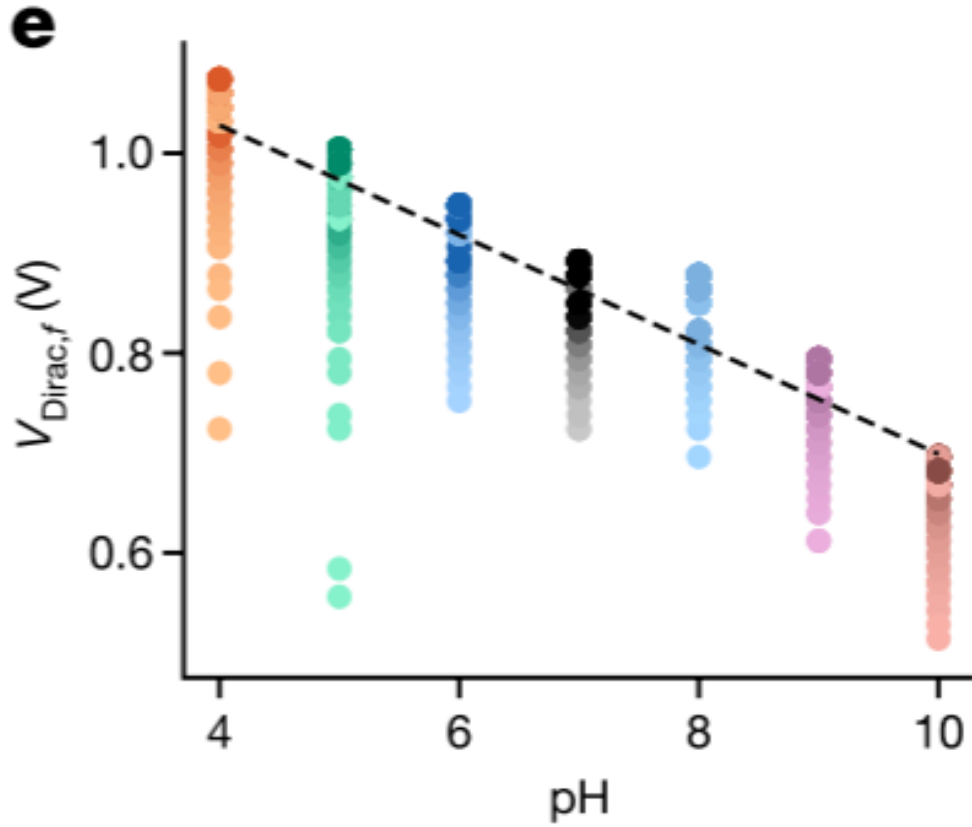


图 2. 非理想条件下狄拉克电压对 PH 整数分类的拟合曲线

3.2 使用人源 FOM 监测 pH 值

石墨烯基 ISFET（离子敏感场效应晶体管）已被广泛证明对液体溶液的 pH 值具有敏感性，然而，由于非理想因素（如周期间、传感器间和芯片间的差异）对 ISFET 响应的影响常常被忽视，这限制了其作为可靠技术的商业化应用。ISFET 的传输特性与液体顶层门电压的关系可以反映出电流的变化，这种变化由电双层效应引起，电双层通过电场作用调节石墨烯通道的导电性。 V_{Dirac} （Dirac 电压）是评估石墨烯 ISFET pH 敏感性的最常用指标，但在考虑非理想因素后， V_{Dirac} 的 pH 值预测与实际值之间存在较大偏差。因此，必须找到除了 V_{Dirac} 之外的其他物理相关指标（FOMs），这些指标应具有较小的变化并保持高 pH 灵敏度，如图 3 所示，人工定义了 20 个 FOM。研究还表明，周期间的变化主要由漂移引起，是对 pH 灵敏度影响最大的因素。此外，已有的研究通过功能化和机器学习分析成功减轻了 ISFET 的时间漂移问题，但这些方法通常会增加传感器设计的复杂性。通过强调模型可解释性，未经过功能化的石墨烯 ISFET 能够有效地评估传感器数据并减轻这些非理想因素的影响。尽管仅通过单一 FOM 分析整数 pH 值仍然具有挑战性，但通过同时考虑多个 FOMs，可以更容易地区分不同的 pH 类别，显示出 ISFET 提供的丰富参数空间的价值。使用 k-最近邻（k-NN）算法评估每个 FOM 的重要性，并通过对所有可能的单变量和多变量 FOM 组合进行精确度分析，结果表明一些 FOMs，如 Dirac 电流（ $I_{Dirac,f}$ ）、滞后电流（ I_{hys} ）和最大最小电流（ $I_{max/min,nf}$ ），是有助于补充 V_{Dirac} 进行 pH 监测的重要指标。

运用这些 FOM，使用 K-NN 算法对 PH 整数进行分类，我们发现逐步增加 FOM 的特

征组合, 在非理想条件下拟合曲线的决定系数有明显的提升, 其预测准确度的箱型图如图 4 所示。

FOM	Description
$V_{Dirac,f}$	The applied liquid top-gate voltage (V_{LTG}) that results in a minimum source-to-drain current (I_{DS}) for the forward sweep
$V_{Dirac,r}$	The applied liquid top-gate voltage (V_{LTG}) that results in a minimum source-to-drain current (I_{DS}) for the reverse sweep
$I_{Dirac,f}$	The current at V_{Dirac} for the forward sweep
$I_{Dirac,r}$	The current at V_{Dirac} for the reverse sweep
V_{hys}	The difference between the V_{Dirac} values extracted from the forward and the reverse sweeps
I_{hys}	The difference between the I_{Dirac} values extracted from the forward and the reverse sweeps
$I_{max,n}$	The maximum current obtained from the electron branch
$I_{max,pf}$	The maximum current obtained from the hole branch for the forward sweep
$I_{max,pr}$	The maximum current obtained from the hole branch for the reverse sweep
$I_{max/min,nf}$	The ratio between the maximum and minimum currents extracted from the electron branch for the forward sweep
$I_{max/min,nr}$	The ratio between the maximum and minimum currents extracted from the electron branch for the reverse sweep
$I_{max/min,pf}$	The ratio between the maximum and minimum currents extracted from the hole branch for the forward sweep
$I_{max/min,pr}$	The ratio between the maximum and minimum currents extracted from the hole branch for the reverse sweep
$maxg_{m,nf}$	Maximum slope of the transfer characteristics obtained from the electron branch for the forward sweep
$maxg_{m,nr}$	Maximum slope of the transfer characteristics obtained from the electron branch for the reverse sweep
$maxg_{m,pf}$	Maximum slope of the transfer characteristics obtained from the hole branch for the forward sweep
$maxg_{m,pr}$	Maximum slope of the transfer characteristics obtained from the hole branch for the reverse sweep
$maxg'_{m,r}$	The second derivative of the transfer characteristics at V_{Dirac} for the forward sweep
$maxg'_{m,r}$	The second derivative of the transfer characteristics at V_{Dirac} for the reverse sweep
$I_{max,diff}$	The difference between $I_{max,pf}$ and $I_{max,n}$

图 3. 源自石墨烯 ISFET 特性的所有物理相关 FOM 的列表

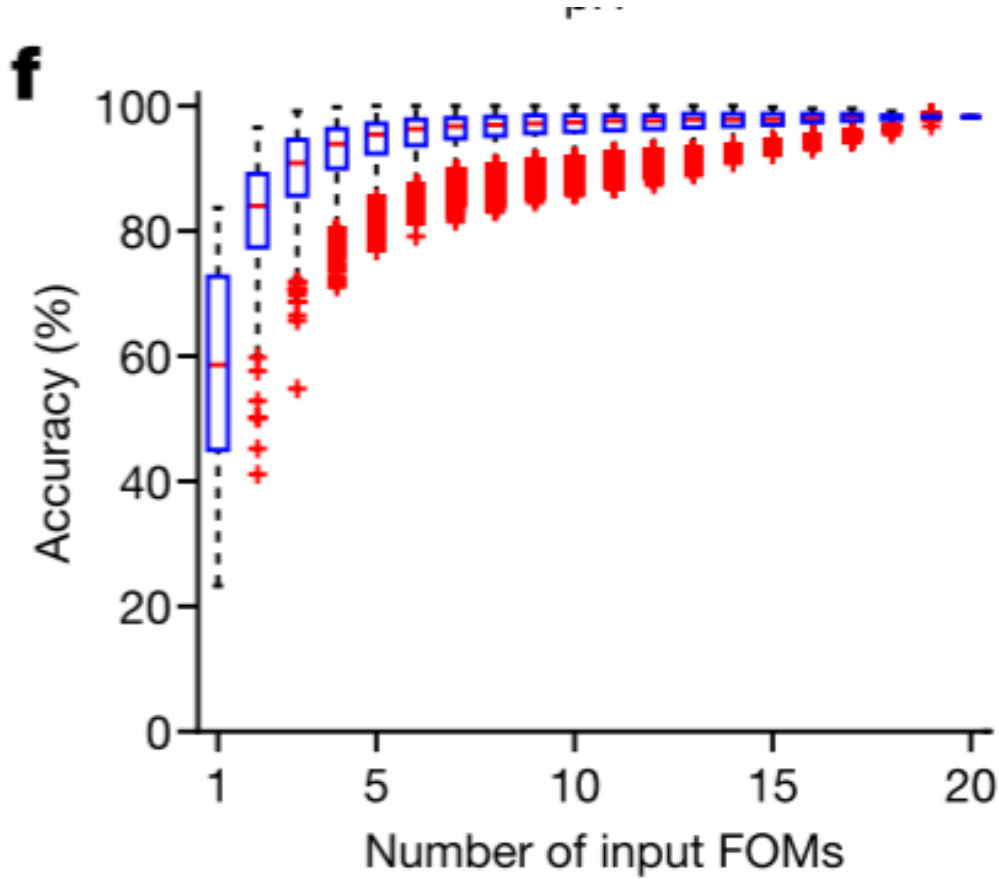


图 4. 箱线图显示了在输入 FOM 的所有可能的单变量和多元组合上评估的 k-NN 算法的精度

3.3 使用 ANN 了解 pH 敏感性

在增强 ISFET 的 pH 灵敏度方面，影响因子 (FOMs) 通常通过人工专家经验提取。为了进一步提高效率，可以开发能够通过特征提取独立学习 FOMs 的模型。人工神经网络 (ANNs) 作为通用近似器，具有学习任何输入输出函数映射的能力。在这项研究中，我们评估了 ANN 在 pH 传感任务中的表现，使用了两种输入数据类型。首先，我们考虑了从 ISFET 传输特性中提取的 FOMs，预测结果的混淆矩阵如图 5 所示。其次，我们让模型通过输入完整的 ISFET 传输特性来决定其自身的机器提取特征。通过 SHAP (SHapley Additive exPlanations) 特征分析，我们深入评估了训练 ANN 模型后的特征空间，并将其与提取的 FOMs 进行比较。ANN 常被视为“黑箱”，因为其模型预测缺乏可解释性和透明性。而本研究通过对特征空间的评估，展示了所提出的 ANN 的优越性能和可解释性。

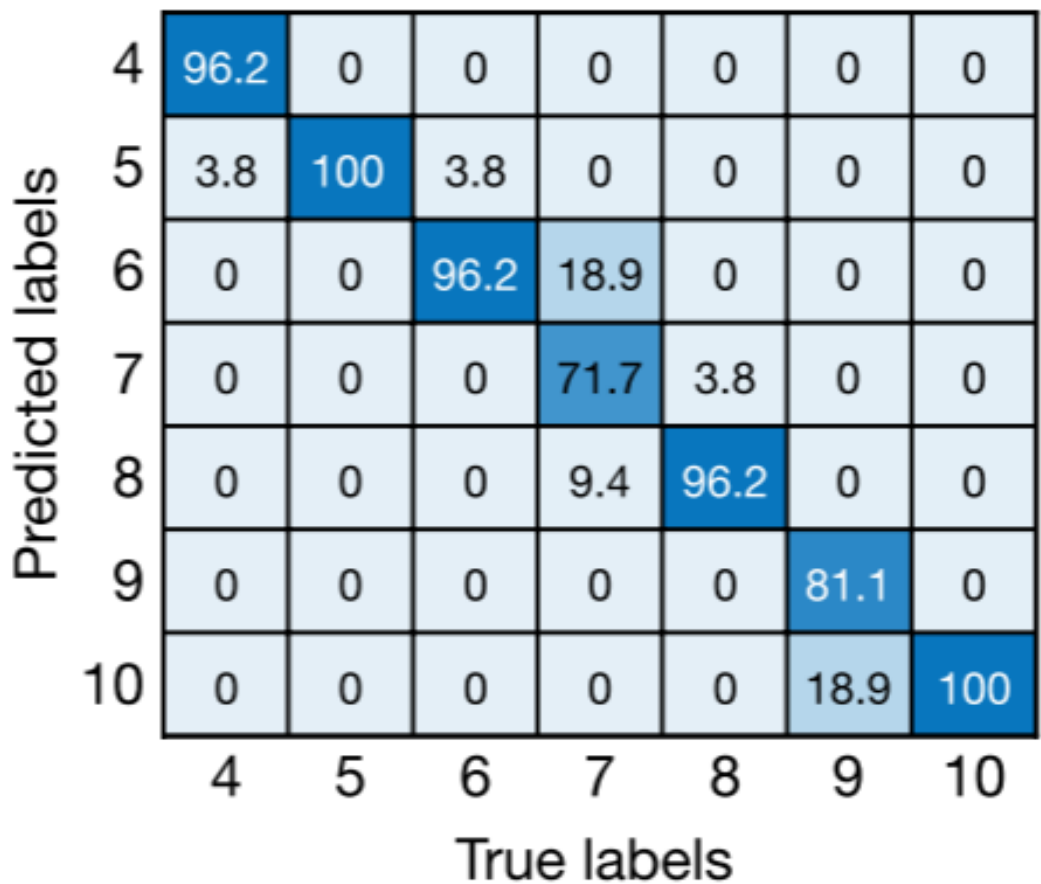


图 5. 使用人源 FOM 对整数 PH 值预测的混淆矩阵

该 ANN 的架构采用一维卷积神经网络 (CNN) 作为特征提取器，如图 6 所示，后接三层全连接层。该模型被设计用来将输入数据分类为代表不同 pH 值的七个类别。模型的性能通过分类准确率和 SHAP 特征分析进行评估。使用 FOMs 作为训练输入时，模型的平均准确率为 91.64% (图 5)，但不同 pH 值的预测准确性有所差异。相比之下，直接在 ISFET 特性上训练的模型达到了 97.09% 的平均准确率 (图 7)，且各个类别的准确率更为均衡。通过 SHAP 特征分析进一步识别了机器提取的重要区域，帮助提高了分类准确率。在 ISFET 特性上训练的 ANN 表现出强大的能力，通过不同的特征区域有效地对 pH 值进行分类，并且揭示了

VDirac,f 和 IDirac,f 等特征对 pH 变化的显著性, 如图 8所示。

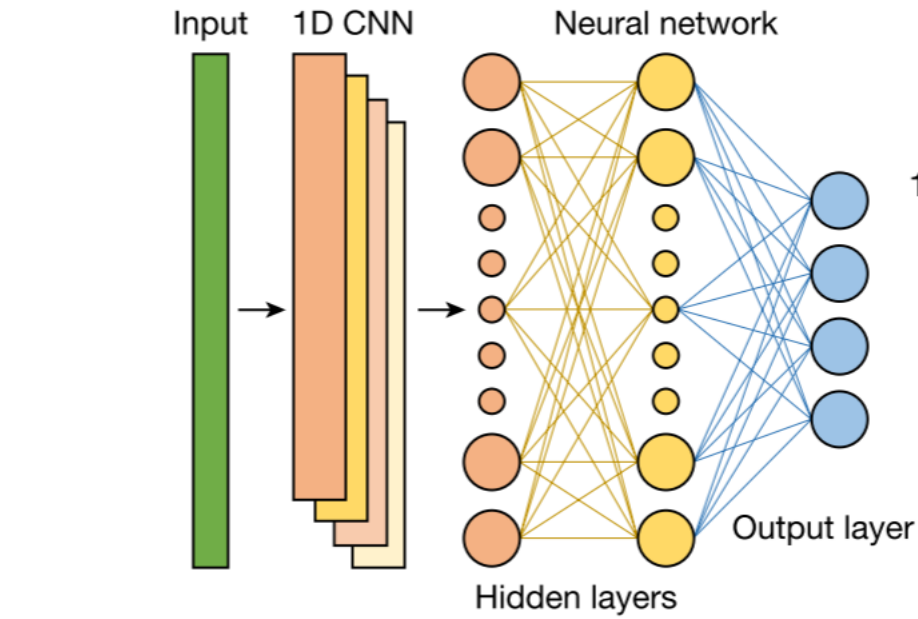


图 6. 1D CNN 网络模型

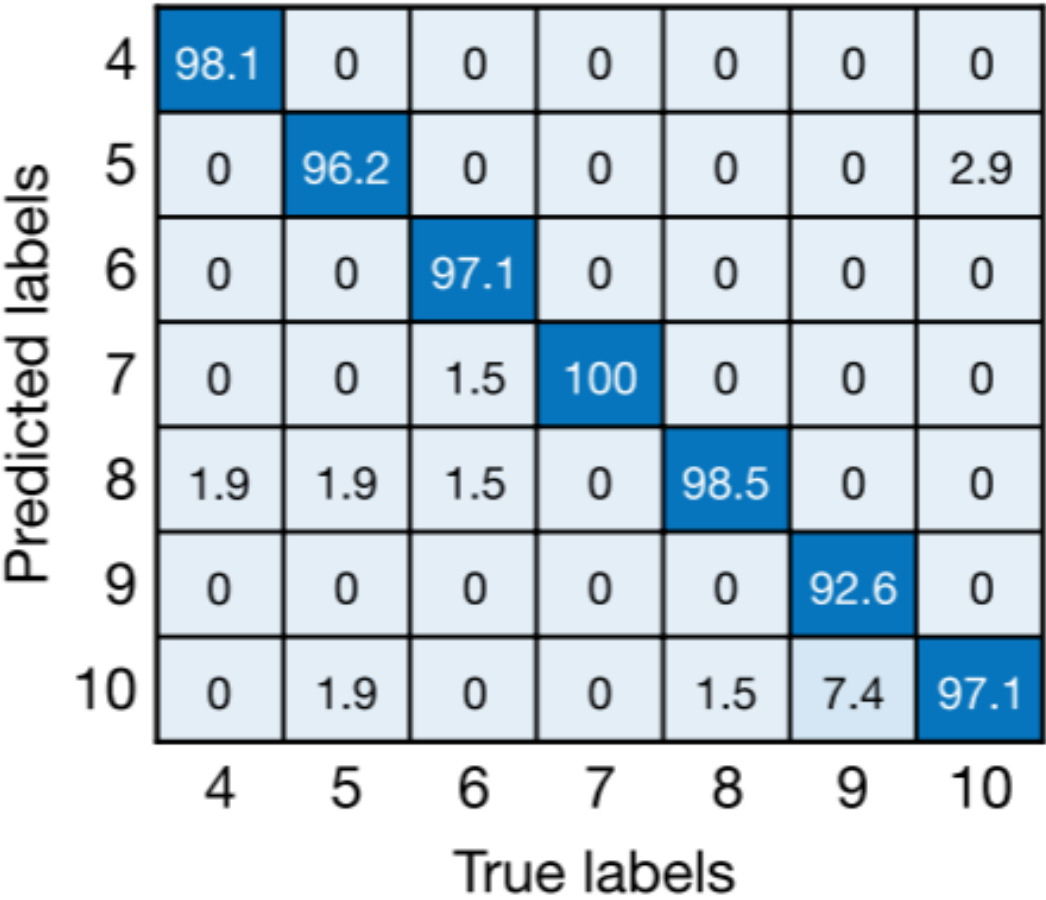


图 7. 使用 ANN 对 PH 整数预测值的混淆矩阵

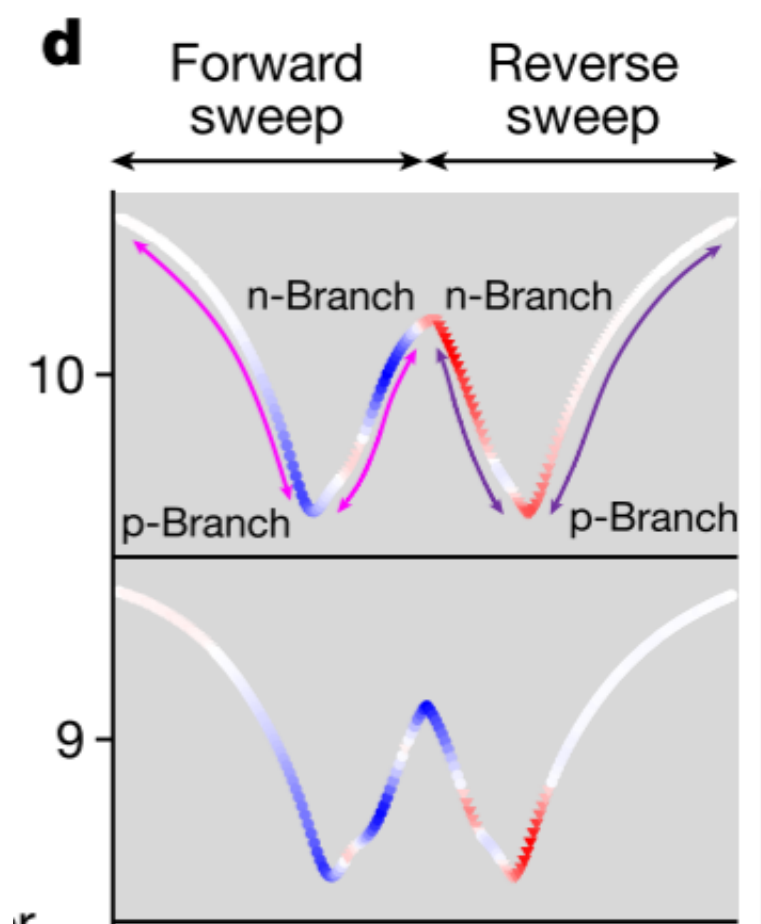


图 8. pH 类别的 SHAP 特征

此外，我们还探索了三种训练情境，其中前两种情况是使用一个芯片的数据作为另一个芯片的训练集，而第三种情况则是将所有数据随机分配用于训练和测试。实验结果表明，无论训练使用哪个芯片，模型在测试数据上的表现都很强。这一发现表明，基于一个芯片的 ISFET 数据训练的模型，可以有效地应用于后续制造的芯片，从而避免了重新校准或重新训练模型的需求。

4 复现细节

4.1 利用 K-NN 实现整数 PH 值的分类任务

代码转换：作者源码使用了 matlab 语言编写，转换成了更方便的 python 语言。

数据预处理：数据加载通过读取 CSV 文件完成，逻辑更简洁且不依赖于 MATLAB 特有的 .mat 文件。使用了更简洁和高效的数据结构（如 NumPy 和 Pandas），避免了 MATLAB 的多维单元格数组和循环嵌套。嵌套循环的改进处理：通过 combinations 自动生成特征组合，避免了手动循环和管理。利用 torch 的广播机制，避免了显式的循环，极大提高了距离计算的效率。

距离计算与投票：原始代码使用嵌套循环计算每个测试点与所有训练点的 L1 距离并通过多次循环和条件判断来选择 K 个最近的邻居并进行投票。优化后通过通过矩阵化计算（广

播机制)减少了嵌套循环,提高了计算效率。通过张量操作计算所有测试样本与训练样本之间的 L2 距离,并利用 torch.argsort 找出最近的 k 个邻居。

GPU 加速处理:作者源码没有使用 GPU 加速,这里将要训练的数据发送到 GPU 上进行训练,显著提升了训练速度。

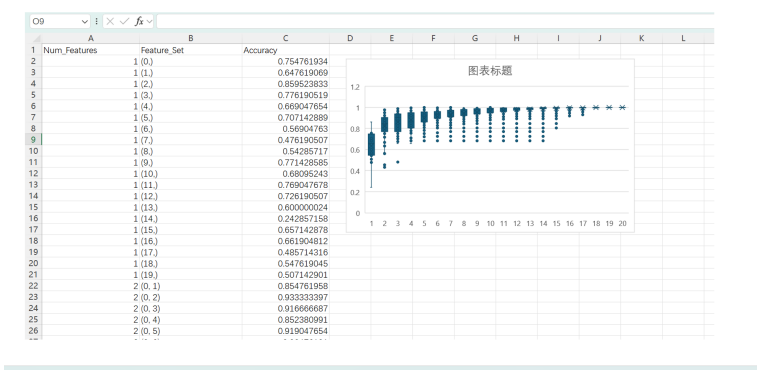
复杂度分析:复杂度主要来源于不同个数的 FOM 组合过多。比如要研究十个 FOM 对于预测值的影响,则会产生 184756 个特征组合进行 K-NN 分类。作者在处理数据时应用了较多的循环,而较少使用矩阵运算

改进后运行的输出如图 9所示:



图 9. 部分源代码及复现结果

将结果保存到 CSV 文件,然后运用 Excel 作箱型图,如图 10所示,该结果与上文的图 4吻合。



4.2 神经网络实现 PH 值的化学分析

作者使用 1 维卷积神经网络,ISFET 整体传输特性作为输入,实现了对整数 PH 值的分类任务。其结果如下图 2 混淆矩阵所示。

复现时,利用了作者提供的模型,以 7: 3 的比例划分了 1400 份数据集,实现了对 7 个整数 PH 值得分类任务,计算了混淆矩阵,测试集共 420 份数据采样,每个分类 60 个。

其复现的预测结果如图 11所示

```

Epoch: 789 Training Loss: 0.000079 Accuracy: 99.791672
Epoch: 790 Training Loss: 0.000171 Accuracy: 99.791672
Epoch: 791 Training Loss: 0.002359 Accuracy: 99.791672
Epoch: 792 Training Loss: 0.000070 Accuracy: 99.791672
Epoch: 793 Training Loss: 0.000202 Accuracy: 99.791672
Epoch: 794 Training Loss: 0.000398 Accuracy: 99.791672
Epoch: 795 Training Loss: 0.002957 Accuracy: 99.791672
Epoch: 796 Training Loss: 0.002355 Accuracy: 99.791672
Epoch: 797 Training Loss: 0.002448 Accuracy: 99.791672
Epoch: 798 Training Loss: 0.000153 Accuracy: 99.791672
Epoch: 799 Training Loss: 0.000110 Accuracy: 99.791672
Final Test Accuracy: 98.571434
Confusion Matrix:
[[60  0  0  0  0  0]
 [ 0 57  0  0  0  0]
 [ 0  0 59  0  0  0]
 [ 0  0  1 60  0  0]
 [ 0  0  0  0 59  0]
 [ 0  2  0  0  0 59]
 [ 0  1  0  0  1 60]]

```

图 11. PH 值分类预测结果的混淆矩阵

4.3 神经网络实现牛奶掺假水平的预测

作者通过参比输入和目标输入，通过两个完全相同得神经网络层后，将得到的输入进行余弦相似度计算，再作为回归神经网络得输入，得到待测目标得连续值。作者以检测牛奶掺假比例为例，实现了掺假百分比得连续值预测并取得了优秀表现。其网络模型结构和预测结果的混淆矩阵如图 12所示：

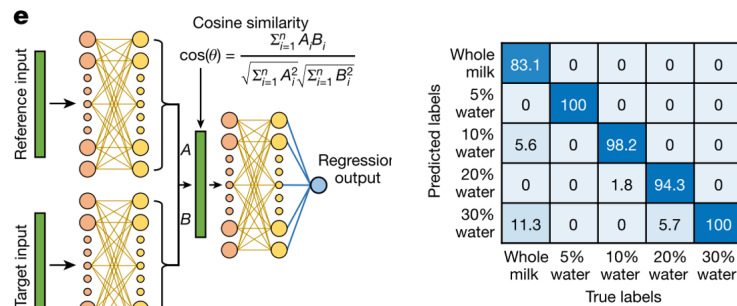


图 12. pH 类别的 SHAP 特征

利用作者的思想，尝试将模型迁移到与老年痴呆症相关的标志物浓度检测的预测上来，这里运行了 ISFET 的传输特性进行预测，让目标样本和参比样本通过两个完全相同的网络模型，然后比较它们的余弦相似度，再将之通过回归模型进行训练，最终得到标志物浓度连续值的输出，其预测具有优异的性能，结果如图 13所示：

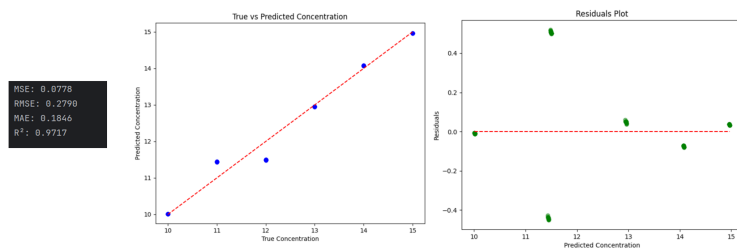


图 13. 运用神经网络实现对与阿尔兹海默症相关标志物的浓度预测

5 实验结果分析

本实验的主要目标是评估石墨基离子敏感场效应晶体管（ISFET）在化学传感应用中的表现，并探讨结合机器学习方法如何缓解 ISFET 在实际应用中面临的非理想变化。我们首先分析了在理想条件下，基于石墨的 ISFET 的性能，接着讨论了不同非理想因素对 ISFET 灵敏度的影响，最后展示了机器学习模型在这种环境下的有效性和优势。

5.1 理想条件下的性能评估

在理想测试条件下，我们首先通过狄拉克电压（ V_{Dirac} ）评估了 ISFET 传感器的灵敏度。图 1 展示了在标准缓冲溶液中的 pH 值与狄拉克电压的关系。通过线性回归，我们得到了较高的灵敏度（ $S = 52 \text{ mV pH}^{-1}$ ）和非常接近 1 的确定系数（ $R^2 = 0.98$ ），表明在没有外部干扰和变化的情况下，ISFET 传感器可以稳定地预测 pH 值。此时，狄拉克电压在不同 pH 值下的响应较为线性，且与真实值的拟合良好。

5.2 考虑非理想因素后的性能变化

然而，实验中不可避免地会受到周期性变化、传感器间差异和芯片间差异等非理想因素的影响。当这些因素被考虑在内时，狄拉克电压的预测能力显著下降，如图 2 所示。我们可以看到，在不同周期、传感器和芯片之间的差异使得 V_{Dirac} 与 pH 值的关系出现了偏差，导致模型的准确度大幅下降。这一现象反映了 ISFET 技术在实际应用中的不稳定性，尤其是在没有额外补偿机制的情况下。

5.3 机器学习在 ISFET 数据中的应用

为了进一步提升传感器性能，我们引入了机器学习方法来弥补上述非理想变化带来的影响。通过统计分析和简单的机器学习算法，我们评估了与石墨基 ISFET 的传输特性相关的不同人类派生性能指标（FOM）。与传统方法相比，机器学习算法可以有效地减少由传感器间差异带来的误差，并提高分类准确性。

我们使用人工神经网络（ANN）对不同区域的石墨 ISFET 数据进行了训练，并发现 ANN 能够利用不同的特征区域来进行类别识别。特别是，我们观察到，在机器学习模型的帮助下，ISFET 能够在没有复杂校准的情况下，准确地分类并量化不同的 pH 值。

图 3展示了 ANN 在无校准情况下对 pH 值的预测结果。可以看出, ANN 模型能够有效地消除传感器之间的差异, 提供高准确性的预测, 明显优于传统的 VDirac 方法。

5.4 定量分析的扩展

除了分类任务, 我们还通过引入梯度训练方法, 将机器学习的分析范围扩展到了定量任务中。通过对模型进行训练, 能够量化食品安全中的掺假情况以及其他微小变化。图 4展示了机器学习模型在量化任务中的表现, 我们可以看到, 在没有进行额外的传感器校准的情况下, 机器学习模型能够成功识别和定量化不同的样品。

6 总结与展望

综上所述, 我们的研究表明, 基于石墨烯的 ISFET (离子敏感场效应晶体管) 技术在理想条件下能够提供极高的灵敏度和优异的性能。然而, 在实际应用中, 受到温度变化、湿度波动、电源噪声以及其他环境因素的影响, 这些非理想因素常常导致传感器输出的不稳定和不准确。通过将机器学习方法, 特别是人工神经网络 (ANN) 模型, 应用于 ISFET 数据处理与分析, 我们能够有效地识别并消除这些非理想变化, 从而大幅提高传感器的稳定性、可靠性和准确性。

更重要的是, 采用这种机器学习方法的优势在于其无需对传感器进行频繁的重新校准, 也不需要为每种不同的应用场景重新训练新的模型。这意味着, 在不同的应用领域或不同的操作环境下, 石墨烯基 ISFET 传感器仍能够维持高效的性能, 显著提高其在实际应用中的适应性和可用性。这种高度的灵活性使得石墨烯基 ISFET 传感器在多个领域中具有广泛的应用前景。

尤其在食品安全和环境监测等领域, 随着对实时监测和精确检测的需求不断增长, 我们相信, 结合机器学习的石墨烯基 ISFET 技术将发挥巨大的潜力。这不仅能提升传感器的精准度, 还能够在动态变化的复杂环境中提供可靠的实时数据, 为环境保护和公共安全做出贡献。

展望未来, 随着机器学习算法的进一步优化以及石墨烯材料性能的不不断提升, 基于石墨烯的 ISFET 技术将有望拓展到更广泛的应用场景, 包括医学诊断、生命科学以及智能制造等领域。此外, 集成更多先进的传感器技术, 如微型化、低功耗和高通量监测, 将进一步推动这一技术的发展和商业化进程。因此, 我们期待在未来的研究和应用中, 石墨烯基 ISFET 传感器能够发挥更大作用, 推动多领域的技术进步与创新。

参考文献

- [1] Piet Bergveld. Thirty years of isfetology: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 88(1):1–20, 2003.
- [2] Wangyang Fu, Cornelia Nef, Alexey Tarasov, Mathias Wipf, Ralph Stoop, Oren Knopfmacher, Markus Weiss, Michel Calame, and C Schönenberger. High mobility graphene ion-sensitive field-effect transistors by noncovalent functionalization. *Nanoscale*, 5(24):12104–12110, 2013.

- [3] Wei Gao, Sam Emaminejad, Hnin Yin Yin Nyein, Samyuktha Challa, Kevin Chen, Austin Peck, Hossain M Fahad, Hiroki Ota, Hiroshi Shiraki, Daisuke Kiriya, et al. Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis. *Nature*, 529(7587):509–514, 2016.
- [4] Iddo Heller, Sohail Chatoor, Jaan Männik, Marcel AG Zevenbergen, Cees Dekker, and Serge G Lemay. Influence of electrolyte composition on liquid-gated carbon nanotube and graphene transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 132(48):17149–17156, 2010.
- [5] Su-Ho Jung, Young-Min Seo, Taejun Gu, Wonseok Jang, Seog-Gyun Kang, Yuhwan Hyeon, Sang-Hwa Hyun, Jae-Hyun Lee, and Dongmok Whang. Super-ernstian ph sensor based on anomalous charge transfer doping of defect-engineered graphene. *Nano Letters*, 21(1):34–42, 2020.
- [6] Josep Maria Margarit-Taulé, Miquel Martín-Ezquerria, Roger Escudé-Pujol, Cecilia Jiménez-Jorquera, and Shih-Chii Liu. Cross-compensation of fet sensor drift and matrix effects in the industrial continuous monitoring of ion concentrations. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 353:131123, 2022.
- [7] Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Yusuke Yamashiro, and Kazuhiko Matsumoto. Electrolyte-gated graphene field-effect transistors for detecting ph and protein adsorption. *Nano letters*, 9(9):3318–3322, 2009.
- [8] Grace K Saba, Elizabeth Wright-Fairbanks, Baoshan Chen, Wei-Jun Cai, Andrew H Barnard, Clayton P Jones, Charles W Branham, Kui Wang, and Travis Miles. The development and validation of a profiling glider deep isfet-based ph sensor for high resolution observations of coastal and ocean acidification. *Frontiers in Marine Science*, 6:664, 2019.
- [9] Xiaobo Shang, Cheol Hee Park, Gwan Yeong Jung, Sang Kyu Kwak, and Joon Hak Oh. Highly enantioselective graphene-based chemical sensors prepared by chiral noncovalent functionalization. *ACS applied materials & interfaces*, 10(42):36194–36201, 2018.
- [10] Mantian Xue, Charles Mackin, Wei-Hung Weng, Jiadi Zhu, Yiyue Luo, Shao-Xiong Lennon Luo, Ang-Yu Lu, Marek Hempel, Elaine McVay, Jing Kong, et al. Integrated biosensor platform based on graphene transistor arrays for real-time high-accuracy ion sensing. *Nature communications*, 13(1):5064, 2022.