

REVIEW

할라이드 페로브스카이트 2단자 멤리스터의 최근 연구 동향

박영란¹, 왕건욱^{1,2,3*}

¹고려대학교 KU-KIST융합대학원, ²고려대학교 융합에너지공학과, ³한국과학기술연구원 인공뇌융합연구단

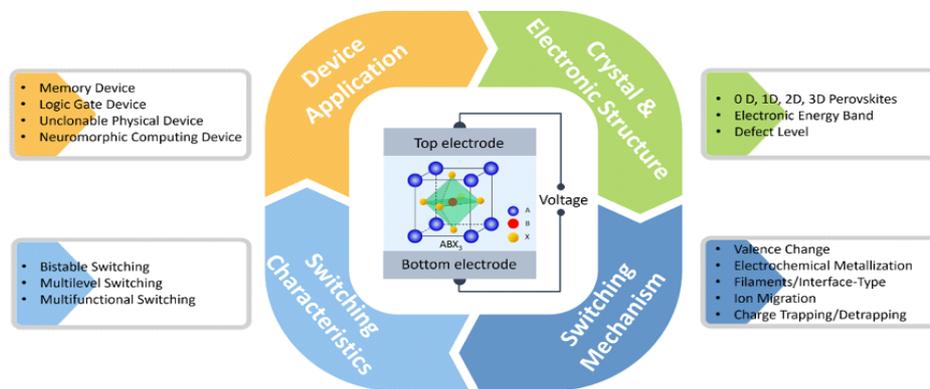
Recent Progress in Two-Terminal Memristors Utilizing Halide Perovskites and Their Potential Applications

Young Ran Park¹, Gunuk Wang^{1,2,3*}

¹KU-KIST Graduate School of Converging Science and Technology, Korea University, Seoul, Korea

²Department of Integrative Energy Engineering, Korea University, Seoul, Korea

³Center for Neuromorphic Engineering, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea



ABSTRACT

Halide perovskites (HP) have garnered significant attention as highly prospective electronic materials for the development of advanced electronic devices, such as resistive random-access memory (RRAM) devices, artificial synapses, and logic operation. This review begins by providing a concise overview of the structural and optoelectronic properties of HP-based materials. Subsequently, it delves into the discussion of HP-based memristors, focusing on their remarkable switching characteristics and potential transport mechanisms. Furthermore, this review contains the recent advancements in the HP-based two-terminal memristors across four application domains: memory, logic gate, unclonable physical device, and neuromorphic computing devices. Lastly, the main challenges encountered in the implementing HP-based memristors are briefly discussed. This review provides an insightful guide for the HP-based memristor to keep pace with the forthcoming era of big data and artificial intelligence.

Key Words: Halide perovskites, Memristor, Ion migration, Neuromorphic computing, Memory

*Correspondence: gunukwang@korea.ac.kr



1. 서론

빅데이터 시대의 도래는 특히 비정형적이고 모호한 데이터를 다룰 때 기존 컴퓨팅 기술의 활용성에 한계를 가져오기 때문에 메모리 중심의 병렬 컴퓨팅 프레임워크로의 변화를 촉진하고 있다. 이러한 추세는 누적 데이터 크기가 폭발적으로 증가하면서 더욱 가속화되고 있다[1]. 빅데이터 시대에 대응하는 차세대 메모리 기술 중 가장 유력한 후보로서, 저항성 랜덤 액세스 메모리(resistive random access memory, RRAM)로도 알려진 멤리스터(memristor)는 높은 집적 밀도, 낮은 작동 에너지 및 높은 스위칭 속도와 같은 특성을 가지고 있다.

특히, 멤리스터 소자는 in-memory computing 및 뉴로모픽(neuromorphic) 하드웨어와 같은 병렬 컴퓨팅 시스템의 필수 구성 요소로서 상당한 매력을 얻고 있다. 인가된 외부 자극(전기적 또는 광학적) 이력에 따라 변조되는 멤리스터 내부 상태의 아날로그 동적 재구성은 시냅스의 신경 기능을 모방하여 에너지 효율적인 방식으로 빅데이터 처리를 위한 학습 및 인지를 가능하게 한다[1-4]. 이와 같이, 인간 두뇌의 신경망을 모사하는 컴퓨팅 기술로서 뉴로모픽 컴퓨팅 시스템(neuromorphic computing system)이 최근 차세대 병렬 컴퓨팅 방식으로 각광을 받고 있다.

최근 다양한 유무기 소재를 이용한 인공 시냅스(artificial synapse) 소자 기술이 보고되어 있다. 일례로, 스탠포드 대학의 Burgt 등은 낮은 에너지 소비(10^3 mm^2 디바이스의 경우 $<10 \text{ pJ}$)를 나타내는 비휘발성 산화환원 세포 유형의 유기 인공 시냅스 소자를 보고하였다[5]. 이러한 순수 유기 기반 소자는 뛰어난 생체 적합성과 낮은 에너지 소비를 나타내며, 신축성 있는 생체 전자 시스템에 신경 기능을 통합할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만, 소자 응용에 필요한 높은 순도 때문에 소재 합성 및 정제가 복잡하다는 단점도 동

시에 가지고 있다. 이에 반해, 무기 소재 기반의 인공 시냅스 소자는 제조 가격이 비교적 저렴하고 소자의 구동 안정성 및 전기 이동도가 높지만, 대부분은 높은 전도성을 얻기 위해 고온 제조 공정이 필요하므로 재료의 유연성과 후속 공정이 제한될 수 있다는 단점을 안고 있다[6].

반면에, 할라이드 페로브스카이트(Halide Perovskite, HP)는 원소 조성과 유무기 물질 간의 자유로운 변형이 가능하다. 따라서, 제한적이고 복잡한 공정이 요구되는 유기 및 무기 기반 소재의 대안으로서 HP는 유망한 소재로 떠오르고 있다. 이러한 가공성뿐만 아니라, 높은 광 흡수, 긴 전하 캐리어 확산 길이 및 탁월한 전자 수송 특성도 가지고 있다[7]. HP의 이런 탁월한 물리적 특성으로 인해 발광 다이오드, 박막 트랜지스터, 광검출기 및 태양전지를 포함한 광전자 소자에 널리 사용되는 새로운 광전자 소재로도 최근 각광을 받고 있다[8].

이뿐 아니라, 인공 시냅스 적용에 있어서도 HP 소재는 그 영역을 확장하고 있다. 2016년에 Huang 그룹은 금속-절연체-금속(metal-insulator-metal, MIM) 구조의 2단자 HP 멤리스터를 제작하여 인공 시냅스를 성공적으로 시연하였다[9]. 이 연구는 독특한 이온-전자 혼합 전도 특성을 지닌 HP 소재를 기반으로 멤리스터(memristor) 소자를 만들고, 이를 인공 신경망(artificial neural network, ANN)의 인공 시냅스 빌딩 블록으로 적용한 연구로서, 그 가능성을 보여준 결과라 할 수 있다. HP 소재가 ANN으로의 응용에 있어서 또 한 가지 주목할 만한 점은 제어 가능한 밴드갭과 가시광선에 대한 폭넓은 흡수 및 발광 특성을 가지고 있다는 점이다. 이는 광전자 인공 시냅스 소재로서의 적용 가능성을 보여줌과 동시에, 전기 신호 기반이 아닌, Optical neural network내 빌딩 블록으로서 활용될 수 있다.

이번 리뷰에서 우리는 2단자 HP 기반 멤리스터에 대해 논의하고 주목할 만한 스위칭 특성과 잠재적인 전송 메커니즘에 초점을 두었다. 섹션 2에서는 HP 인



공 시냅스 소재로서의 특성에 대해 논의하고 요약하였다. 섹션 3에서는 HP 멤리스터 스위칭 특성에 대해 소개하고, 섹션 4에서는 HP 멤리스터의 메커니즘에 대해 설명하였다. 섹션5에서는 HP 멤리스터 및 뉴로모픽 컴퓨팅 디바이스 응용분야에 걸쳐 HP 기반 2단자 멤리스터의 최근 발전에 대해 논의하였다. 마지막으로 섹션 6에서 HP 기반 멤리스터 구현 시 직면하게 되는 주요 과제에 대해 논의하였다.

2. 할라이드 페로브스카이트 소재의 특성

2.1. 결정 구조, 구성 및 조정 가능한 밴드갭

HP는 일반적으로 A 사이트에 1가 양이온(예: 유기 $MA^+=(CH_3NH_3)^+$ and $FA^+=(CH(NH_2)_2^+$ 및 무기 Cs^+), B 사이트에 2가 금속 양이온(Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+}) 및 X 사이트 할로젠화물 음이온(Cl^- , Br^- , I^-)으로 이루어진 ABX_3 화학식을 만족하며, Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이 모서리 공유 $[BX_6]^{4-}$ 팔면체는 입방체 형태로 배열되어 있으며, A 사이트 1가 양이온이 B-X 하위 격자의 육팔면체 빈 공간을 차지한다[10]. 대부분 3차원(dimensional, D)에서, A 양이온의 반경을 제한하는 tolerance factor(TF)에 의해 MA^+ , FA^+ , Cs^+ 이온이 안정적인 3D HP 격자에 적합한 것으로 알려져 있다[11]. 3D 격자 외에도 0D BX_6 에서 2D까지 저차원 HP도 존재한다. 2D(n=1)는 일반적으로 R_2BX_4 화학식을 가지며, 여기서 R은 무기 시트 사이의 스페이서 역할을 하는 부피가 큰 유기 양이온이다[12]. n>1인 경우, MA^+ 와 같은 작은 유기 양이온(A)이 유기 양이온과 결합하면 quasi-2D 페로브스카이트가 얻어질 수 있으며, 그 결과 n=∞에서 벌크 3D 구조로 수렴되는 다층 $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ 이 형성된다. 이 구조는 TF에 의해 결정된 양이온 크기의 한계를 확장하여 여러 유기 양이온에 대한 구조적 유연성과 감소된 차원에서 양자 구속 효과를 통해 밴드갭을 조정하는 데 활용될 수 있다[1,13].

구조적 차원에 의존하는 것 외에도 양이온과 할로젠화물을 다른 것으로 대체하거나 혼합 양이온이 사용되는 경우 양이온 비율을 변경하여 HP 밴드갭을 조정할 수도 있다[13-14]. Fig. 1(b)는 A, B 또는 X 이온이 전도대(conduction band minimum, CBM) 및 가전자대(valance band maximum, VBM)에 미치는 영향을 보여준다[15]. 예를 들어, $CsPbX_3$ 구조의 CBM은 주로 Pb^+ 궤도 수준의 위치에 의해 결정되지만 더 작은 Br 및 Cl 원자로 대체된 더 큰 I가 증가할수록 증가한다. 다양한 HP의 Density-functional-theory의 결정 에너지 밴드 다이어그램이 Fig. 1(c)에 나와 있다[15]. 이러한 HP 재료의 다양한 결정 구조, 구성 및 조정 가능한 밴드갭은 각각의 특정 응용 분야에 맞게 조정된 시냅스 소자 설계를 위한 다양한 옵션과 가능성을 제공한다.

2.2. 밀집된 공극과 도핑 효과

HP는 강하게 결합된 반도체에 비해 결합 내성이 더 높고 점결함(point defect) 형성 에너지가 더 낮지만 점결함 밀도가 높아도 결정 구조를 유지할 수 있다. 일반적으로 소자 안정성을 위해 공극(vacancy, V)을 피해야 하지만, 뉴로모픽 디바이스로의 이용을 위해 HP의 조밀한 공극 생성을 활용할 수 있다. Fig. 1(d)는 $MAPbI_3$ 의 다양한 중성 및 하전 공극(V_{Pb} , V_{MA} , V_I), 삽입형(Pb_i , MA_i , I_i) 및 안티사이트(Pb_b , I_b)의 에너지 수준을 보여준다(Fig. 1(d))[16]. 공극은 CB 또는 VB 근처 또는 내부의 에너지 근처에 있는 반면, 삽입형과 안티사이트 에너지 준위는 갭 내에 위치하고 대부분 공극보다 높은 형성 에너지(formation energy)를 갖는 깊은 트랩을 형성한다. 작은 형성 에너지로 인해 V_{Pb} , V_I , V_{MA} 와 같은 원소 결함은 HP에서 흔히 발생하며 의도하지 않은 도펀트로 작용한다. 디바이스 엔지니어링은 원하는 전도성, 캐리어 유형 및 밴드갭 크기를 갖춘 재료를 선택할 수 있다. 이를 통해 자극 조정 저항 변화를 통해 제어 가능한 시냅스 기능을 갖춘 디바이

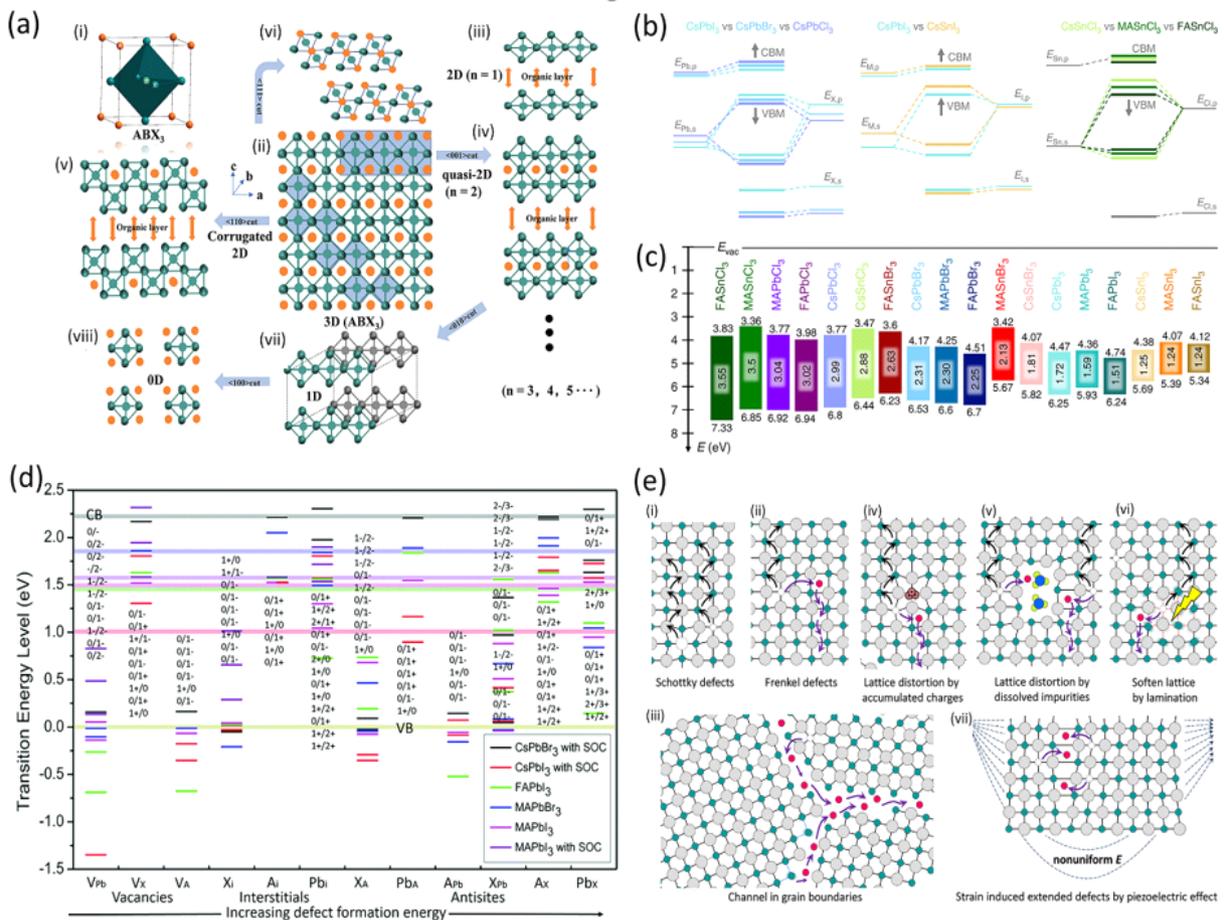


Fig. 1. (a) Halide perovskite structures with different dimensionalities at the molecular level. (i) The unit cell of 3D perovskite. (ii) The $\langle 010 \rangle$ orientation projection of 3D halide perovskites. (iii) The crystal structure of $\langle 001 \rangle$ -oriented 2D perovskite ($n=1$). (iv) The crystal structure of $\langle 001 \rangle$ -oriented quasi-2D perovskite ($n=2$). (v) The crystal structure of $\langle 110 \rangle$ -oriented 2D perovskite ($n=2$). (vi) The crystal structure of $\langle 111 \rangle$ -oriented 2D perovskite ($n=2$). (vii) The crystal structure of 1D perovskite with octahedra connecting in a chain form. (viii) The crystal structure of 0D perovskites with the isolated octahedra. Reproduced [10]. CC BY 4.0. (b) Schematic of energy levels in ABX_3 HPs with variation of halide anions and metal cations. (c) Schematic energy band diagram of the typical 18 metal halide perovskites. (b–c) Reproduced [25]. CC BY 4.0. (d) The calculated transition energy levels of intrinsic point defect in $APbX_3$ perovskites. From left to right, the point defect types are placed in a general order of increasing formation energy. Reproduced [16]. CC BY-NC 3.0. (e) Illustration of the ion migration pathways enabled by (i) Schottky defects, (ii) Frenkel defects, (iii) open space and wrong bonds at grain boundaries, (iv–vi) lattice distortions due to accumulated charges (iv), dissolved impurities (v), and non-uniform strain caused by piezoelectric effect (vi), and (vii) Soften lattice caused by the light illumination induced bond weakening. Reproduced with Permission [18]. Copyright 2016, American Chemical Society.

스를 설계할 수 있으며, 이는 메모리 효과와 함께 동역학적으로 안정적이다.

2.3. 이온 마이그레이션

산화물 및 기타 페로브스카이트에서 잘 알려져 있는



이온 마이그레이션(Ion migration) 현상은 변칙적인 광전류 히스테리시스 현상, 거대 정전용량 및 자가 도핑과 같은 효과와 연관되어 있다. HP 광전지에 대한 관심이 높아지면서 HP 태양전지의 이온 마이그레이션으로 인한 성능 저하와 그 부작용을 억제하는 방법을 개발하는 데 상당한 양의 연구가 집중되었다. 반면, 이온 및 전하 결합 이동 속도는 전기장 및 광학 조명과 같은 외부 자극에 의해 제어될 수 있기 때문에 이온 마이그레이션 현상은 더 나은 이온 뉴로모픽 시스템을 설계하는 데 활용될 수도 있다. 이를 위해서는 HP의 이온 마이그레이션 메커니즘을 이해하는 것이 필요하다. Eames 등은 입방체 MAPbI_3 의 이온 활성화 에너지를 계산하고, 이웃 원자 사이에서 발생하는 세 가지 (1) 팔면체 가장자리를 따른 Γ 이동, (2) 입방체 $\langle 110 \rangle$ 대각선 방향에 따라 Pb^{2+} 이동, 그리고 (3) MA^+ 가 인접한 빈 A 위치로 이동의 공식 호핑 메커니즘을 제안했다[17]. Fig. 1(e)은 가능한 결합 매개 이온 마이그레이션 경로를 보여준다[18]. 그 중 쇼트키 결합(Fig. 1(e)(i))과 프렌켈 결합(Fig. 1(e)(ii))은 가장 흔히 지배적인 이동 중이며, 특히 기존 용액 공정에서 합성되는 경우 HP에서 쉽게 생성된다. 일반적인 서브마이크론 규모의 결정 크기를 갖는 다결정 HP 박막에는 조밀한 결정 입계(grain boundary, GB) 네트워크가 포함되어 있다(Fig. 1(e)(iii)). 구조적 장애와 그 근처의 중요한 변형장으로 인해 결정입계는 HP의 이온 마이그레이션에 영향을 주지만 특정 이온 종의 이동을 촉진하는지 방해하는지 여부는 아직 확립되지 않았다. 결정립의 거대한 쇼트키 결합 밀도와 벌크 이온 마이그레이션을 위한 더 큰 단면적 때문에 다결정 박막에서 이온 마이그레이션의 주요 경로가 어느 채널인지 정확히 파악하는 것은 어렵다. 쇼트키 및 프렌켈 결합과 GB 외에도 부드러운 격자(Fig. 1(e)(vi))와 격자 왜곡(Fig. 1(e)(iv) 및 (v))은 이온 마이그레이션을 위한 다른 가능한 경로를 제공한다. 생물학적 뉴런에서 이온 수송이 수행

는 중요한 역할을 고려할 때, HP의 이온 마이그레이션 특성은 후보로서 이 소재 시스템의 무게를 크게 향상시키며, 이는 더 나은 뉴로모픽 디바이스를 설계하는데 잘 활용될 가치가 있다.

2.4. 인가된 전기장에 의한 이온 마이그레이션을 통한 인터페이스 전하 밀도 변조

HP의 전하 캐리어 밀도는 앞에서 설명한 대로 소재 합성 중에 합금 조성을 제어 가능하게 조절하여 조정할 수 있다. 그러나 잠재적으로 더 효과적인 방법은 외부 자극을 사용하여 현장에서 전하 캐리어(charge carrier) 밀도를 조절하여 이온 마이그레이션을 유도하는 것이다. HP와 전극 사이의 인터페이스에서 변조된 마이그레이션 이온의 밀도에 따라 전자 농도도 함께 변화된다. 이온 응집은 포지티브 풀링 과정에서 p-i-n 구조를 형성하며, 이는 반대 전압 극성을 인가할 때 이온 드리프트에 의해 n-i-p 구조로 변형될 수 있다[19]. 의존적 이온 드리프트 메커니즘은 스파이크 타이밍 종속 가소성(spike-timing-dependent plasticity, STDP) 또는 스파이크 빈도 종속 가소성(spike-rate-dependent plasticity, SRDP)에 대한 시냅스 가중치(synaptic weight)를 제어 가능하게 조정하는 데 사용할 수 있다. 국소적 구성을 제어함으로써 밴드갭과 도핑 수준을 모두 조정하는 능력은 멤리스터 회로 생산에 특히 유용한 것으로 입증될 수 있다. 이러한 기술은 저항 변화를 제어하는 능력에 달려 있다. HP의 이온 마이그레이션을 제어하는 기본 메커니즘을 이해하고 소재와 구조를 합성하고 수정할 수 있는 방법의 개발은 실용적인 HP 기반 인공 시냅스 실현을 가능하게 하는 중요한 연구 영역이다.

2.5. 혼합 HP에서 광유도 할로겐화물 이온 분리

부드러운 격자와 높은 이온 확산도로 인해 혼합 HP



에 빛을 비추면 할로겐화물 이온 분리가 유도될 수 있다. 이는 소재의 광학적, 전기적 반응에 상응하는 변화와 함께 도메인 형성을 초래할 수 있다. 더욱이, 입자 크기 및 할로겐화물 조성과 같은 HP의 다양한 조건에 따라 이 현상은 열처리 공정을 통해 제어될 수 있다. 이러한 할로겐화물 이온 물질의 이동을 위한 작은 활성화 에너지로 인해 이러한 빛에 의한 분리는 일반적으로 몇 초 내에 빠르게 발생한다[20]. $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ 혼합 할로겐화물의 상분리(phase separation)의 두드러진 특징은 1) 여기광 강도가 증가함에 따라 상분리율이 증가하고 임계광 강도에서 포화되며 2) 상분리가 발생하지 않는 여기광 강도 임계값이 존재한다는 점으로 Draguta 등은 상분리의 원동력이 요오드화물의 풍부한 상으로 인한 밴드갭 감소임을 시사하는 모델을 제안하였다[21]. 제안된 모델은 관찰된 상분리의 비선형 강도 의존성과 요오드화물이 풍부한 도메인의 자체 제한 성장을 설명한다. 상분리에 대해 안정화하기 위해 전하 캐리어의 확산 길이 및 주입된 전하 캐리어의 밀도 엔지니어링이 제안되어졌다. 밴드갭과 전도도는 HP 구성에 따라 다르기 때문에 이 광유도 상 분리는 시냅스 가중치를 변경하는 데 사용될 수 있다. 또 다른 흥미로운 측면은 할로겐화물 이온 분리가 가역적이며 자극을 제거한 후 원래 상태로 천천히 복원될 수 있다는 것이다. 따라서 혼합 HP의 광유도 할로겐화물 이온 분리와 빛 자극 시냅스를 결합하면 기계-인간 인터페이스 및 로봇 응용 분야에 유용한 생체 감각 적응을 구현할 수 있는 기회가 열릴 수 있다.

3. 할라이드 페로브스카이트 멤리스터 스위칭 특성

3.1. 저항 스위칭

RRAM 디바이스는 전기장, 조명, 자기장 및 온도 조건에 의해 유발되는 저항 스위칭(resistive switch-

ing, RS) 효과를 기반으로 구성된다. 지난 수십 년 동안 RS 효과를 연구하기 위해 고급 유기 및 무기 재료가 개발 및 적용되었다. 양극성 스위칭 특성, 저항 상태의 다단계 조정 가능성 및 기타 외부 자극 유발 동작의 일부 전형적인 특성이 여러 조사에서 보고되었다[22-23]. RRAM 성능(안정성, 재현성, 에너지 보존 등)에 대한 평가 기준을 설정하기 위해 고저항 상태 (high-resistive states, HRS)와 저저항 상태(low-resistive states, LRS) 사이의 전류 비율(10^3 - 10^9)을 포함한 가능한 한 낮은 작동 전압, 스위칭 속도 (10-100 ns), 내구성 사이클 (10^3 - 10^7) 및 유지 능력 (10^3 s-10년) 등의 일부 물리적 매개변수가 고려되었다[24].

최근, 단순한 2단자 구조, 집적도가 높고 스위칭 속도가 빠른 멤리스터, 즉 RS 메모리는 인공 시냅스로 많은 주목을 받고 있다. HP는 전자 및 이온 구성 요소의 공존 및 결합을 통해 본질적으로 국지적인 도핑, 조정 가능한 캐리어 농도 및 우수한 유전 상수라는 수많은 장점을 가지고 있으므로 차세대 RRAM 및 인공 시냅스에 매우 적합하다.

3.1.1. 쌍안정 스위칭

ABO_3 유형 세라믹 페로브스카이트 구조는 수십 년 전에 보고되었지만 HP 기반 RRAM은 2014년까지 연구되지 않았다. Huang 그룹이 처음으로 ON/OFF 전류 비율이 10^4 인 RRAM 특성을 관찰하여 태양 전지 설계 및 멤리스터/회로 활용의 길을 열어 이후에 HP 기반 RRAM은 많은 연구 관심을 불러일으켰다[25]. Guan 등은 Au/MAPbBr₃/ITO 멤리스터를 제작하여 전압 스윙을 통해 일반적인 RS 동작을 보이는 균일한 20개의 I-V 커브를 연속적으로 측정함으로써 우수한 디바이스 신뢰성을 반영함을 보임과 동시에 HRS 및 LRS 값의 데이터 유지 특성이 10^4 초 후에도 10^3 의 일정한 ON/OFF 비율이 유지되어 디바이스의 전기적 신뢰성을 입증하였다[26]. 최근에는 Au/HP/ITO 디바이스를



기반으로 한 RRAM 제작에 삼중 양이온 HP를 ($\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.79}\text{MA}_{0.16}\text{Pb}(\text{InBr}_{1-n})_3$) 도입하여 $I_{cc}=100$ mA에서 10^3 배의 내구성 주기와 10^5 초의 유지 특성을 확보하였다[27]. Zeng 등은 Ag 전극과 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ HP 박막사이의 직접적인 접촉을 피하기 위해 절연층으로 초박형 PMMA 박막을 도입하여 Ag/PMMA/ $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ /ITO 멤리스터를 제작하여 전기 주조 공정 후에 양극성 및 비휘발성 RS 거동을 확인하였고, Fig. 2(a)와 같이, 붕괴 없이 50회 스윕을 수행하는 최적화된 멤리스터의 재현 가능한 I-V 특성이 얻어지고 100회 연속 사이클 중 10^2 의 ON/OFF 비율이 관찰되어 초박형 PMMA 층을

절연층으로 유도함으로써 Ag/PMMA/ $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ /ITO 멤리스터의 RS 내구성과 10^4 초의 테스트 기간 내에 큰 변동이 없이 유지됨을 확인하였다(Fig. 2(b))[28].

3.1.2. 다중 레벨 스위칭

전통적인 전자 소자의 소형화 한계에 따라 다중 레벨 스위칭(multilevel switching)을 개발하는 것은 단위 면적당 정보 저장 밀도를 기하급수적으로 증가시키는 유망 전략으로 간주되었다. RRAM 동작을 입증하기 위해 다양한 HP가 보고되는 가운데 최근에는 다중 레벨 메모리 응용으로 인공 시냅스 구현이 다양하게 보

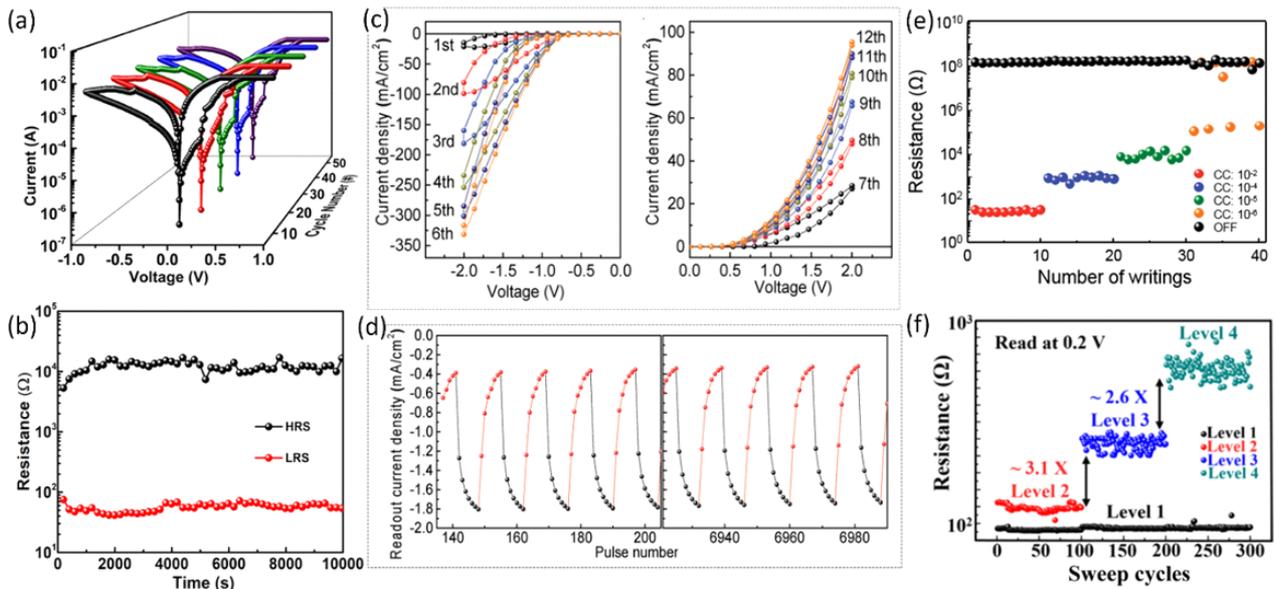


Fig. 2. (a–b) Typical RS I–V curves, (a) cycle tests, and (b) retention read at 0.1 V of the Ag/PMMA/ $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ /ITO memristor. (a–b) Reproduced with permission [28]. Copyright 2020, American Chemical Society. (c–d) Memristive behavior of the OTP synaptic device. (c) Memristive characteristics of the device under the positive and negative biases scanning, the scanning rate is 0.1 V s^{-1} . (d) Readout current density of the device at -0.75 V read pulse. The -2.0 V and $+2.0 \text{ V}$ pulse will switch the device to n-i-p and p-i-n direction, respectively, where the readout current at -0.75 V will increase and decrease, respectively. Poling pulse duration: 0.5 s , read pulse duration: 0.5 s , time interval between the poling pulse and read pulse: 0.6 s . (c–d) Reproduced with permission [9]. Copyright 2016, Wiley-VCH. (e) Reversible resistive switching over 40 cycles with different current compliances of 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-5} , and 10^{-6} A . The switching pulse duration is fixed to 200 ms , and the switching voltage is 0.15 V . Reproduced with permission [31]. Copyright 2016, Wiley-VCH. (f) The measured multi-level storage characteristics for target devices. HRS, high resistance state (level 2–4); LRS, low resistance state (level 1). Reproduced [33]. CC BY 4.0.



고되고 있다. 2016년에 Huang 그룹은 다결정 MAPbI₃ 박막을 사용하여 2단자 MIM 구조의 멤리스터를 제작하여 Fig. 2(c) 및 Fig. 2(d)에서 보는 바와 같이 다중 레벨 아날로그 RS와 강화/억제 시냅스 동작에 해당하는 연속적인 포지티브 및 네거티브 펄스 하에서 컨덕턴스 상태의 점진적인 증가 및 감소를 관찰하였다[9]. 이는 HP 멤리스터를 처음으로 뉴로모픽 학습 및 기억 과정을 모방하는 인공 시냅스로 구현한 것으로 SRDP, STDP, 쌍 펄스 촉진(paired-pulse facilitation, PPF), 반복 자극 후 강화, 단기 기억(short-term memory, STM)에서 장기 기억(long-term memory, LTM)으로의 전환과 같은 생물학적 시스템의 기본적인 시냅스의 많은 기능이 HP 인공 시냅스에서 시각화되었다. Chen 등은 하이브리드 페로브스카이트 CsPbI₂Br 멤리스터를 사용한 다중 레벨 아날로그 RS를 시연하여 리저버 컴퓨팅(reservoir computing, RC)을 구현하였고[29], Kuet 등도 또한 하이브리드 페로브스카이트 MAPbX₃ 멤리스터를 제작하여 다중 레벨 아날로그 RS와 생물학적 시스템의 기본적인 시냅스 특성을 성공적으로 에뮬레이트하였다[30]. Choi 등은 10⁻², 10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶ A의 4가지 다른 compliance current (I_{cc})에서 펄스 유도 가역 RS 결과에 따른 Ag/MAPbI₃/Pt 디바이스의 4가지 요소로 된(quaternary) RS 동작에 대한 주목할만한 패러다임을 제공하였다(Fig. 2(e))[31]. 유사하게, Lee 등은 MA₃Bi₂I₉ 소재를 기반으로 빠른 스위칭 속도(100 ns), 긴 유지 시간(10⁴ s) 및 안정적인 내구성 특성(300 사이클)을 지닌 4가지 저항 상태를 갖춘 다중 레벨 데이터 저장을 달성했다[32]. Tao 등은 리셋 정지 전압 (-1.0, -1.5, -2.0 V)의 I-V 곡선을 변형하고 정지 전압을 +2.0 V로 설정하여 다중 레벨 RS를 보였으며 Fig. 2(f)와 같이 LRS는 레벨 1, 인가 전압이 -1, -1.5, -2 V인 재설정 프로세스의 HRS는 각각 레벨 2, 3, 4로 구분하여 다중 레벨 RS를 제공하였다[33]. STDP 생체 메커니즘으로 인해 뉴런의 스파이크 전/후 타이밍에

따라 시냅스 가중치를 변화시키기 때문에 시냅스 디바이스에서는 흥분과 억제를 동반하여 단기적 및 장기적 기억 소자로 나눌 수 있다. STDP 기반의 이러한 다중 레벨 멤리스터는 저항 의존적으로 모델링이 되어 다양한 메모리 상태 표현이 가능하다. 따라서, 이러한 다중 레벨 RS의 결과들은 인공 시냅스 기반의 뉴로모픽 컴퓨팅 디바이스로서의 잠재적인 적용 가능성을 시사한다.

3.2 다중 기능 스위칭

기본적인 RS 동작 외에도 HP 멤리스터는 특별한 자극에 노출되어 몇 가지 이국적인 다중 기능 스위칭(multifunctional switching)을 구현할 수 있다.

3.2.1. 습도 효과

최근 여러 연구에 따르면 습도 효과(humidity effect)가 Organic HP(OHP) 기반 소재 및 OHP 기반 RS 특성에 분명한 역할을 한다는 것이 입증되었다. 일부 연구자들은 디바이스 성능, 이온 마이그레이션 및 전하 생성 효과가 적절한 습도 조건에서 개선되었다. 최근에는 Zhang 등은 다양한 습도 환경 (5~90% RH)에서 유연한 Au/MAPbI₃/FTO 멤리스터의 RS 특성과 동작 메커니즘을 조사했다(Fig. 3(a) 및 Fig. 3(b))[34]. 멤리스터 시스템은 RH<75% 조건에서 정상적으로 동작하는 반면, 90% 이상의 높은 RH에서는 전도도의 급격한 증가가 나타나는 것을 확인하였다. 또한 Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 RH 수준이 증가함에 따라 LRS 전류의 현저한 증가가 관찰되었으며 이는 요오드화물 이동 장벽의 물 유도 감소에 기인할 수 있다. 물 분자가 HPs 결정 격자로 이동하여 MA⁺ 양이온에 결합하면 PbI₆ 케이지가 왜곡되거나 확장되어 Pb-I 결합이 약화되고 이동 장벽이 감소할 수 있다. 따라서 더 많은 V_i이 생성되어 큰 크기의 전도성 채널과 더 높은 LRS 전류를 유도할 수 있다. Fig. 3(c)는 펄스 측정을 통해 다양한

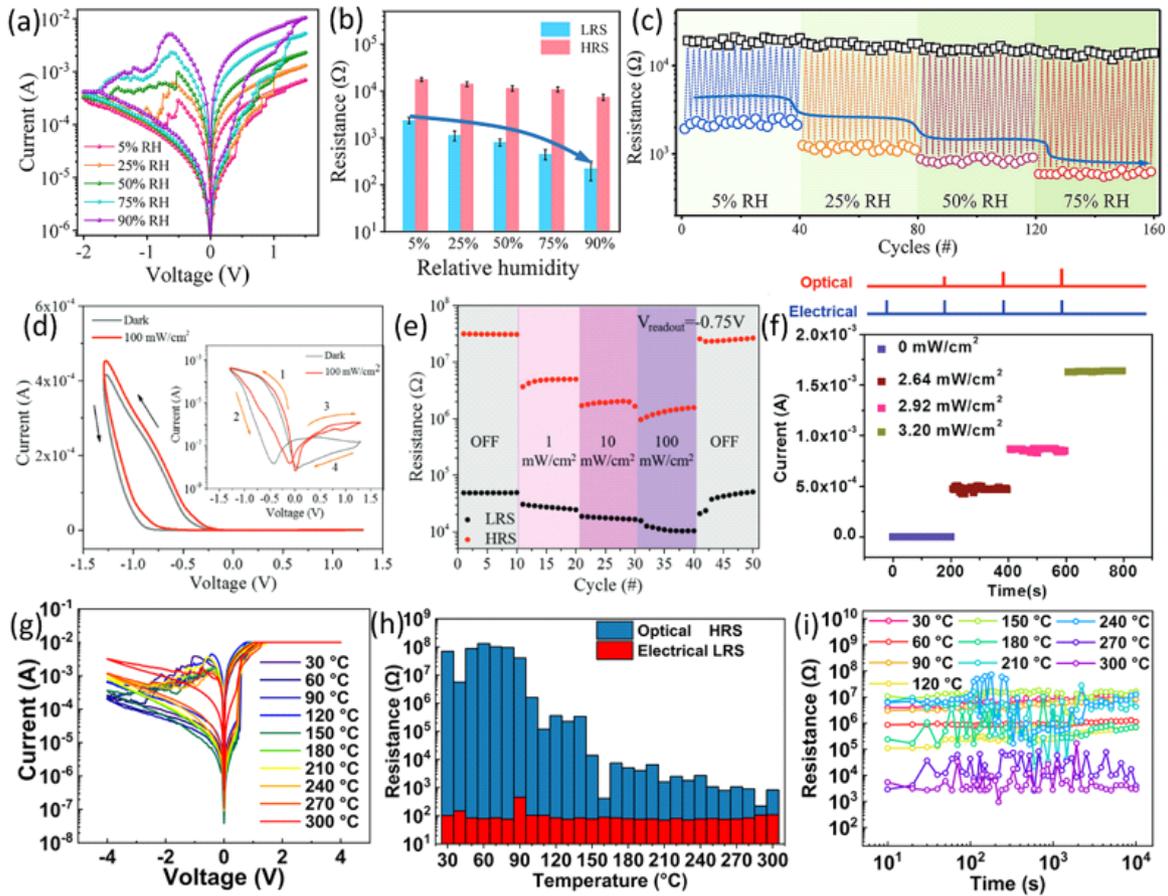


Fig. 3. (a) RS curves of Au/MAPbI₃/FTO device under different RH condition, (b) Mean values of HRSs and LRSs extracted from 50 RS cycles for each RH level, and (c) the HRS/LRS distributions of the memristor under pulse-programming mode. (a–c) Reproduced with permission [34]. Copyright 2021, American Chemical Society. (d–e) (d) Switching characteristics of the Au/MAPbBr₃/ITO device in the dark and under UV light illumination. The inset is the semi-log plot of the same data. (e) Light-induced modulation of LRS and HRS of the perovskite RS device. (d–e) Reproduced with permission [26]. Copyright 2018, Wiley-VCH. (f) Light-intensity controlled multilevel memory behavior. The voltage pulse for the set processes is 0.13 V for 100 μ s. The duration of optical pulses and read voltage used are 1 s and 0.05 V. (f) Reproduced with permission [35]. Copyright 2018, Wiley-VCH. (g) Typical I–V curves, (h) successive optical RESET and electrical SET cycles, and (i) retention capability of the optical HRS of CsPbBr₂I-based memristors at different temperatures (30–300 $^{\circ}$ C). (g–i) Reproduced with permission [36]. Copyright 2021, American Chemical Society.

습도 조건에서 디바이스의 HRS 및 LRS를 보여준다. 전압 스위프 모드에서의 관찰과 유사하게 HRS와 LRS는 RH가 각각 5%에서 75%로 증가하면서 감소 추세를 나타낸다. 멤리스터의 습도에 민감한 RS 동작은 습도에 민감한 특성과 비휘발성 메모리 특성을 결합하여

새로운 습도 감지 응용 분야를 보여준다. 습기 자극이 제거된 후 습도 정보가 사라지는 기존 센서와 달리 습도 정보는 습도 의존형 LRS의 이점을 활용하여 저장할 수 있으며 음전압 스위프에 의해 재설정될 수 있다. 습도 효과는 HP 적용에 있어 양날의 검이기 때문에



HP 기반 멤리스터와 그 작동 메커니즘에 관한 더 많은 연구가 필요하다.

3.2.2. 광응답 효과

HP의 광활성 특성을 고려하면 빛 자극을 사용하여 HP 기반 디바이스의 광응답 효과(light response effect)에 따른 RS 동작을 조절할 수 있다. Fig. 3(d)~Fig. 3(f)는 광 보조 스위칭(photo-assisted switching) 특성을 나타낸다. SET 전압은 빛에 따른 특성을 나타낸다. 일반적으로 인가된 조명 및 내장된 전기장에서 광생성 캐리어는 HP 층과 공핍 영역의 표류로 인해 광 전류가 증가하고, HRS 또는 LRS 전류 상태가 증가한다. Wu 등은 Au/MAPbBr₃/ITO 디바이스의 광응답 기능을 활용하려고 시도했다[26]. OFF 또는 1~100 mW cm⁻² 범위의 UV 광 강도를 조정하면 HRS 및 LRS 전류 레벨을 쉽게 변경하고 복구할 수 있다(Fig. 3(d)). Fig. 3(e) 및 Fig. 3(f)와 같이 전압 펄스와 광 펄스를 결합함으로써 다양한 광 강도에 해당하는 여러 비휘발성 저항 상태를 얻을 수 있다[26,35]. 각 저항 상태의 SET 프로세스는 하나의 전기 펄스와 하나의 광 펄스에 의해 작동된다. 동일한 전압 펄스를 사용하면 광 강도가 증가함에 따라 메모리 셀의 저항이 감소한다. 이러한 빛의 세기에 따른 특성은 센서의 동작으로 간주될 수도 있으며, 여기서 RS는 빛의 세기에 따라 다르게 동작한다. 기존의 광검출기에 비해 광학 트리거를 제거한 후에도 빛 정보가 디바이스에 기록되고 유지될 수 있다.

3.2.3. 온도 효과

Liu 등은 실온에서 최대 240°C까지 주변 대기에서 고유한 전기 및 광학 RS 특성을 갖는 CsPbBr₃I_{3-x} 기반 ($x = 0, 1, 2$) 멤리스터를 성공적으로 제작하였다[36]. 실온에서 CsPbBr₃I_{3-x} 기반 멤리스터는 초저 작동 전압

(각각에 대해 ~0.81, ~0.64 및 ~0.54 V), 적당한 ON/OFF 비율(~10²), 안정적인 RS 동작을 나타내었다. 내구성(10³ 사이클) 및 긴 유지 시간(10⁴ 초). CsPbBr₃I_{3-x} 기반 멤리스터는 고온에서 탁월한 반복성과 안정성을 유지한다. CsPbI₃, CsPbBr₂I 및 CsPbBr₂I 멤리스터의 내구성 감소는 각각 90, 150 및 270°C에서 발생하였다. Fig. 3(g)는 온도가 다른 CsPbBr₂I 기반 멤리스터의 I-V 커브가 실온과 같은 일반적인 RS 특성이 나타남을 보여준다. Fig. 3(h)는 ON/OFF 비율이 각각 250°C에서 20 미만으로 떨어지는 것을 보여주었다. HRS의 감소는 공석의 강한 열 활성화를 생각하면 사용되어진 광 펄스가 더 이상 V_I 또는 V_{Br}의 제어할 수 없다는 것을 암시한다. 따라서, 고온에서 반대 전극 주변에는 여전히 많은 양의 V_I 또는 V_{Br}이 축적된다. Fig. 3(i)에서 보는 바와 같이, 광학적 HRS가 충분히 높지 않은 경우 ON/OFF 비율은 충분하지는 않았지만 데이터 보존은 여전히 안정적으로 제어되었다. OHP 기반의 대응 디바이스와 비교할 때 CsPbBr₂I 멤리스터의 RS 동작은 높은 작동 온도에서 재현이 가능하며 이는 실온에서 약 240°C CsPbBr₂I 기반 멤리스터가 가혹한 조건에서 차세대 비휘발성 메모리 디바이스의 상용 제조 공정에서 잠재적인 강점을 지닌 고밀도 정보 저장 디바이스 개발을 촉진할 수 있음을 보여주었다. 이들은 100°C에서 전기 쓰기 및 광학 지우기 작업을 기반으로 하는 CsPbBr₂I 기반 멤리스터 어레이를 사용하는 비휘발성 이미징이 시연되었다. 이 연구는 HP 기반 웨어러블 및 대규모 정보 디바이스의 고온 시나리오에서 활용 가능성을 제공한다.

4. 2단자 멤리스터 스위칭 메커니즘

멤리스터의 경우 멤리스터 메커니즘을 이해하는 것은 디바이스 설계 및 멤리스터 성능 최적화에 매우 중요하다. 멤리스터의 스위칭 타입에는 일반적으로 필라



멘트형 또는 인터페이스형 RS로 나뉘고, 이온 마이그레이션 타입에 따라 전기화학적 금속화 메커니즘 (electrochemical metallization mechanism, ECM)과 밸런스 변화 메커니즘(valence change mechanism, VCM)의 두 가지 범주[37-38]와 두 가지 모두 발현되는 이중 필라멘트 메커니즘(dual-filament mechanism)으로 나눌 수 있다. MIM 구성을 갖춘 많은 HP 기반 멤리스터가 개발되었다. 그러나 RS 거동 뒤에 있는 정확한 멤리스티브 메커니즘은 여전히 논란의 여지가 있으며, 종종 이온 마이그레이션 (양이온, 예를 들어 Ag^+ ; 음이온, 예를 들어 Cl^- , Br^- , I^-) 및 전하 트랩핑/디트랩핑을 포함한다. 이 두 가지 유형의 메커니즘은 현재까지 연구 중인 HP 기반 멤리스터의 대부분의 멤리스터 동작

을 설명할 수 있다. 다양한 메커니즘은 사용된 전극 및 HP 재료의 다양성으로 인해 발생할 수 있다.

4.1. 밸런스 변화 메커니즘

HP VCM 기반 RS 디바이스의 경우 두 개의 불활성 금속이 전극으로 사용되며, 원자가 변화와 전도도 변화에 따라 할로겐화물 공극(V_x) 또는 격자사이(X_i')의 이동 및 재분배는 전도성 필라멘트(conducting filament, CF)를 담당한다(Fig. 4(a)). 양의 전압이 상단 전극에 바이어스를 가하면 양으로 하전된 V_x 이 디바이스의 하단 전극으로 밀려나고 이에 따라 할로겐화물이 부족한 영역과 할로겐화물이 풍부한 영역이 분리된다. V_x 가 전극/HP 인터페이스에 지속적으로 축적됨에 따라

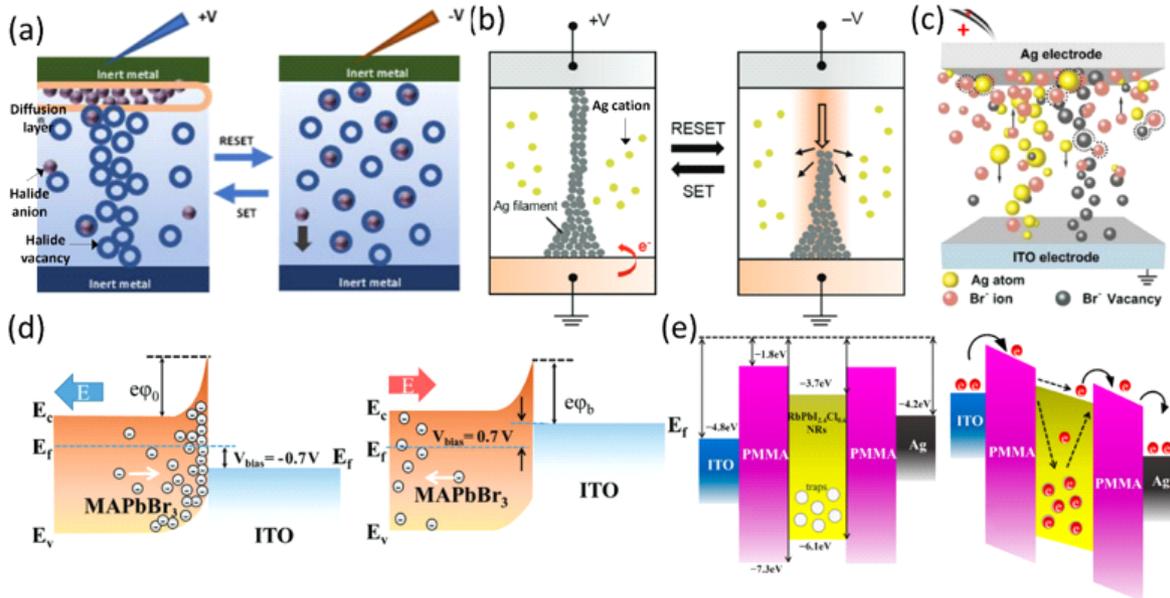


Fig. 4. (a)–(c) Schematics showing the operating mechanism of the resistive switching behavior, filament formation, and rupture in the (a) Valence Change Mechanism (VCM), Reproduced with permission. [38] Copyright 2021, American Chemical Society. (b) Electrochemical Metallization Mechanism (ECM), Reproduced with permission [37]. Copyright 2018, Wiley-VCH. (c) Dual mechanism including VCM and ECM, Reproduced with permission [42]. Copyright 2018, Wiley-VCH. (d) Schematics of the ion migration at the $MAPbBr_3$ /ITO interface during the RS switching in the interface type. Reproduced with permission [26]. Copyright 2018, Wiley-VCH. (e) Schematic diagram of the energy band corresponding to various states of the device: initial state (noncontact state) and during transition from HRS to LRS. Reproduced with permission [43]. Copyright 2021, American Chemical Society.



CF가 점차 성장하여 디바이스를 HRS에서 LRS로 설정한다. 그 후 음의 바이어스를 적용하면 V_x 가 상단 전극으로 이동하여 할로젠화물 이온(X^-)과 재결합하여 CF가 파열된다.

ECM 메커니즘과 비교하여 VCM 기반 HP RS 디바이스는 일반적으로 V_x 이동을 위한 낮은 활성화 에너지(예: $E_A(V_I) \approx 0.58\text{eV}$) 때문에 부분적으로 더 작은 SET/RESET 전압이 필요하다[17]. 2016년에 Gu 등은 처음으로 V_x 가 HP 결정 구조의 팔면체 가장자리를 따라 쉽게 이동할 수 있다는 것을 발견했다[39]. 결과적으로, 인가 전압이 증가하면 V_x 가 점차 하부 전극 근처에 모이고, V_x CF가 HP층 내에 형성된다.

4.2. 전기화학적 금속화 메커니즘

활성 전극은 ECM RS 효과를 담당한다. 일반적으로 ECM 기반 디바이스에서는 상단 및 하단 전극에 활성 금속(예: Ni, Ag, Cu)과 불활성 금속(예: Au, Pt, ITO)을 사용한다. RS는 전기화학적 활성 금속 이온의 이동을 기반으로 한다(Fig. 4(b)). 상단 전극에 양의 바이어스를 적용한 후 활성 금속은 쉽게 산화될 수 있으며, $M \rightarrow MZ^+ + Ze^-$ 반응을 통해 활성 양이온(예: Ni^{2+} , Ag^+ 및 Cu^{2+})을 생성할 수 있다. 생성된 양이온은 외부 장 아래에서 이동한 다음 중간층으로 이동할 수 있다. 그 후, 불활성 하부 전극에 도달하고 주입된 전자를 받은 후 금속 원자로 다시 환원된다. 환원반응은 $MZ^+ + Ze^- \rightarrow M$ 으로 표현될 수 있다. 이러한 금속원자들은 하부 전극에 점차적으로 쌓여서 금속 CF가 하부 전극에서 상부 전극으로 성장할 수 있다. 형성된 CF가 하단과 상단 전극을 연결하면 원래 HRS에서 LRS로 급격한 저항 변화가 발생한다. 반면, 인가된 바이어스의 극성이 반대이면 상단 전극의 금속 원자가 다시 산화되어 CF가 파열된다.

2016년에 Lu 교수와 그의 동료들은 RS 동작 $Ag/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/FTO$ 구조에서 Ag CF에 의한 전

형적인 ECM 기반 RS 디바이스를 시연했다[40]. 위에서 언급한 것처럼 활성 금속 양이온과 HP 음이온은 모두 CF로 이어질 수 있으므로 외부 전기장의 강도가 CF 형성에 영향을 미칠 수 있다. Sun 등은 다양한 HP 두께를 갖는 $Ag/CH_3NH_3PbI_3/Pt$ RS 디바이스를 제작했으며 RS 동작이 Ag CF와 V_I CF의 기여 사이의 경쟁에서 비롯된다는 것을 발견했다[41].

4.3. 이중 필라멘트 메커니즘

Fig. 4(c)에서 보는 바와 같이, Ag 전극 기반 RRAM의 경우, 전기화학적 활성이 높은 Ag 전극은 Br^- 이온을 보존하여 $AgBr_x$ 를 형성할 수 있다. 전체 재결합 과정은 가역적이며 $Ag + Br^- \leftrightarrow AgBr + e^-$ 로 표현될 수 있다[42]. 따라서 Ag 전극 기반 RRAM 디바이스에서는 Br^- 이온의 이동이 가속화된다. 그 동안 Br^- 음이온이 Ag 상부 전극으로 이동한 후 막 내부에 V_{Br^+} 이 형성된다. V_{Br^+} 는 전도 채널과 HRS에서 LRS로의 후속 전환을 유도한다. 또한, V_{Br^+} 는 HP의 에너지 밴드를 위쪽으로 이동시키고 쇼트키 장벽을 감소시키는 잘 알려진 n형 도펀트이다. 반면, 활성 금속인 Ag는 외부 바이어스 하에서 Ag^+ 양이온으로 이온화되기가 더 쉽다. 양극에 인가된 전압은 $CsPbBr_3$ QD의 활성층을 통해 Ag^+ 가 음극으로 더 이동하는 것을 촉진한다. 마지막으로, Ag^+ 양이온은 중성 Ag 원자로 환원되어 활성층 내부에서 Ag 클러스터의 핵 생성 및 성장을 유도하고, 전하 캐리어를 포획한 후 핵 생성 과정을 통해 최종적으로 나노 규모 Ag 필라멘트가 형성된다. Ag CF와 V_{Br^+} CF 모두 Ag 전극 기반 RRAM에서 HRS에서 LRS로 전환된 데 기인한다.

4.4. 필라멘트형과 인터페이스형 스위칭

CF RS는 본질적으로 불균일하며 절연층에서 이온/공극 이동에 의한 CF 형성 및 파열로 인해 발생한다. CF는 저항 상태가 HRS에서 LRS로 변경될 때 형성되



고(SET 프로세스) 저항 상태가 LRS에서 HRS로 변경될 때 파열된다(RESET 프로세스). CF의 형성 및 파열은 전기장에 의해 구동되는 이온 마이그레이션 및 산화환원 반응에서 비롯되는 것으로 간주된다.

인터페이스 타입의 멤리스티브 메커니즘에서, 멤리스티브 동작은 쇼트키 장벽의 전기장 유도 변조에 의해 결정된다(Fig. 4(d)). 절연체와 전극 사이에 쇼트키 접촉을 구성하여 인터페이스형 멤리스터를 설계할 수 있다. 절연층과 금속 전극 사이의 접촉 저항은 쇼트키 장벽에 의해 결정된다. 쇼트키 장벽의 변화는 일반적으로 전극 근처의 절연층에서 전하 트랩핑/디트랩핑(Fig. 4(e)) 또는 이온 마이그레이션을 동반한다[42-43]. 이온 마이그레이션을 통한 공극 수의 감소/증가는 공핍층의 변화를 유발하여 접촉 저항의 증가/감소를 초래할 수 있으므로 LRS/HRS로의 전환이 일어난다.

HP기반 멤리스터의 RS를 유도하기 위해 인터페이스 RS도 제안되었다. 인터페이스 유형 RS는 RS 매질과 전도성 전극 사이의 인터페이스에서 RS가 발생하는 또 다른 유형의 RS 메커니즘이다. 이 RS 메커니즘은 산화물 및 HP에서 관찰되는 양극성 RS 거동과 상관 관계가 있다. 일반적으로 전극/반도체 인터페이스의 쇼트키 장벽은 반도체의 전자 친화력과 금속 전극의 일함수의 차이로 인해 효과적으로 수정될 수 있다. 예를 들어, 금속 유도 갭 상태로 인해 발생할 수 있는 페르미 레벨 고정은 쇼트키 장벽과 접촉 저항을 변경할 수 있다. 따라서 쇼트키 장벽의 변형으로 인해 전극 전체 영역에 걸쳐 저항 변화가 균일하게 발생한다. 이 두 가지 유형, 즉 필라멘트 유형과 인터페이스 유형을 구별하는 간단한 방법 중 하나는 RS 디바이스의 면적 의존성 저항을 측정하는 것이다. 인터페이스형 RS 디바이스의 저항은 일반적으로 전극 면적에 반비례하는 반면, 필라멘트형 RS 셀은 셀 면적에 훨씬 덜 의존한다.

2018년에 Wu 그룹은 V_{MA} 이동을 통한 ITO/MAPbBr₃ 쇼트키 접합의 변조에서 비롯된 MAPbBr₃ 기반 인터

페이스 유형 RS를 보고했다(Fig. 4(d))[26]. 2019년에 Han 등은 CsSnI₃ RS 디바이스는 상단 전극을 Ag에서 Au로 변경하여 필라멘트 유형에서 인터페이스 유형으로 변환할 수 있음을 발견했다[44]. 이는 RS 동작이 외부 전기 하에서 Ag CF의 형성 또는 V_{Sn} 이동에 기인할 수 있음을 나타낸다. Au/CsSnI₃ 계면에 V_{Sn} 이 축적되면 p형 페로브스카이트 층의 공핍 폭이 감소하여 쇼트키 장벽과 접촉 저항이 감소한다.

Zhou 등은 Au/MAPbI_{3-x}Cl_x/FTO 멤리스터에서 둘 사이의 페르미 준위 차이로 인해 OHP/Au 전극 계면에 쇼트키 장벽이 있음을 지적했다[35]. Au 전극에 양의 전압이 가해지면 쇼트키 장벽이 낮아져 Au 전극에서 정공 주입이 가능하고 계면 트랩 센터에 의해 포착되고 MAPbI_{3-x}Cl_x의 페르미 준위는 가전자대로 이동한다. 결과적으로 MAPbI_{3-x}Cl_x와 Au 전극 사이의 접촉은 준저항이 되고 멤리스터는 LRS로 전환된다. 반대로, Au 전극에 음의 전압 바이어스를 가하면 정공이 갇힌 상태에서 수축된다. 쇼트키 장벽이 높아져 원래 상태로 회복되고, 멤리스터는 HRS로 전환되어진다.

4.5. 전하 트랩핑/디트랩핑

결함이 발생하기 쉬운 산화물 또는 HP는 전극과의 인터페이스 또는 내부에서 결함 상태를 통한 전하 캐리어의 트랩핑/디트랩핑은 RS 현상을 유발할 수 있다. 결함이 많은 재료에서는 전자와 정공이 인터페이스 결함 상태에 갇힐 수 있기 때문에 운반자 축적으로 인해 전하가 축적되어 쇼트키 장벽이 더욱 변조된다. Fig. 4(e)에서 보는 바와 같이 PMMA/RbPbI_{2.4}Cl_{0.6} 나노로드/PMMA 우물 구조는 운반자 트랩 센터 역할을 하며 디바이스의 저항을 효과적으로 변조한다[43]. 유사하게 Chen 등은 코어-셸 CdSe/ZnS 양자점과 CsPbBr₃ 양자점을 사용하여 전하 캐리어 트랩핑/디트랩핑 메커니즘 기반으로 인공 광전 멤리스터를 제작했다[45]. Zawal 등은 Au/MAPbI₃/ITO 멤리스터 디바이스에 추가적인



로 질화탄소(CN) 나노입자 층을 도입하여 효율적인 전하 트랩핑 메커니즘을 나타내는 멤리스터를 제작하여 고유한 신경 모방 기능을 제공하였다[46].

5. 할라이드 페로브스카이트 멤리스터 응용

5.1. 로직 게이트 디바이스

시냅스에 논리 연산 기능을 도입하면 정보 처리 능력이 향상된다[47-48]. Sun 등은 RRAM 상태에 대한 광 신호 여기의 영향을 연구했다[49]. 광 신호 디바이스의 큰 잠재력을 고려함으로써 RRAM에 HP 재료를 적용하는 것이 부가되었다. HP 물질의 광전도성과 멤리스터를 결합해 광전자 논리 디바이스 제조에 적합하다. 이 원리를 바탕으로 광유도 논리 OR 게이트를 다음과 같이 설계했다. Lu와 동료들은 가역적 RS 현상

을 갖춘 Ag/MAPbI₃/Au 전기 기록/광 삭제 디바이스를 개발했으며, 디바이스 SET/RESET 전압은 빛의 증가에 따라 증가/감소하였다[39]. Lu와 Zhu는 디바이스가 수신하는 빛의 강도를 조정하여 RS 변화를 가속화하거나 억제했다[50]. 광학 적 및 전기적 펄스를 적용하여 디바이스는 논리 연산 및 일치 이벤트 감지 기능을 수행할 수 있다. Chai와 동료들은 실험을 통해 빛이 디바이스의 설정 전압을 감소시킬 수 있다는 사실을 발견했으며, 이 특징을 이용하여 논리 디바이스를 설계할 수 있었다[35]. 구체적으로, 디바이스에 3.20 mW cm⁻² 강도의 빛을 가하면 이에 따라 Au/MAPbI_{3-x}Cl_x/FTO 디바이스의 SET 전압은 1.47 V에서 0.1 V로 감소하였다. Fig. 5(a)는 페로브스카이트 기반 메모리의 논리 연산 및 완벽한 검출을 보여준다.

Jung과 Park은 연속적인 p+-i-n-p+ 다이오드 구조

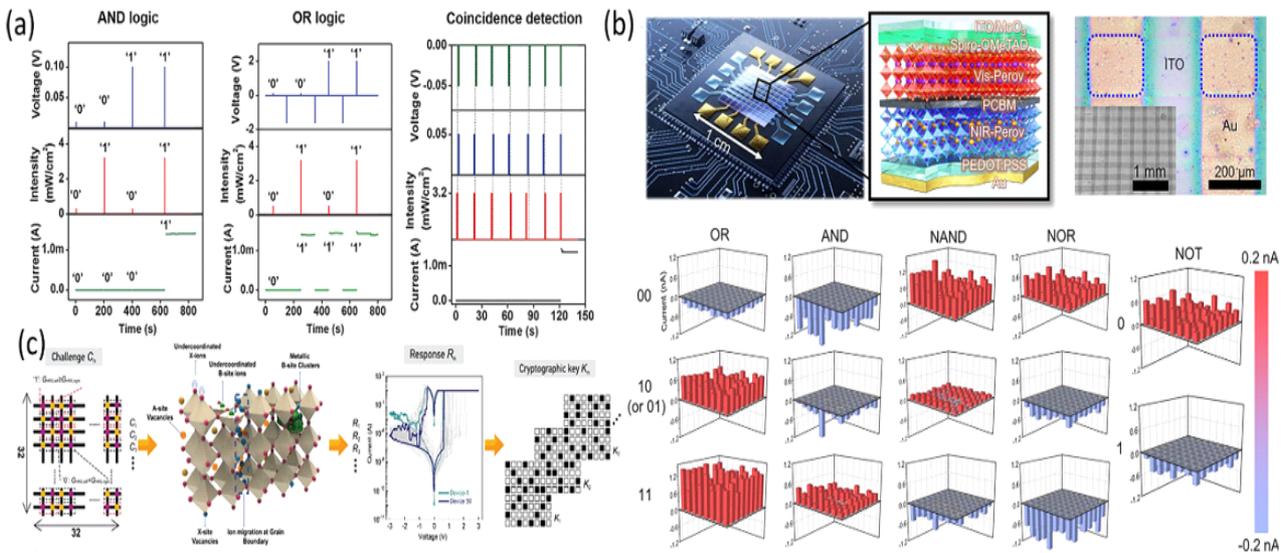


Fig. 5. (a) Demonstrations of logic operations and coincidence detection of the perovskite-based memory. Reproduced with permission [35]. Copyright 2018, Wiley-VCH. (b) Logic gate operation of the self-powered perovskite photodetector (SPPD) array. Reproduced [51]. CC BY 4.0. (c) Halide perovskite memristor PUFs (HP memPUFs). Design flow: A differential readout strategy is adopted to read the resistance of the memory cells → coexistence of a multitude of switching physics in halide perovskites enables high stochasticity of the resistance states → the differences in the I-V curves of the memristor cells reflect this stochasticity → cryptographic keys are generated from the difference in the high resistance state of these memristors. Reproduced [52]. CC BY 4.0.



를 갖는 자체 전력형 페로브스카이트 광검출기(self-powered perovskite photodetector, SPPD)의 양극성 스펙트럼 광응답 특성을 기반으로 하는 새로운 올인원 광전자 로직 게이트(optoelectronic logic gates, OELG)를 제시하였다(Fig. 5(b))[51]. 핵심은 저대역 HP와 고대역 HP로 구성된 연속적인 SPPD 구조($p^+ - i - n - p^+$)로서 SPPD의 광전류 극성은 가시광(625 nm) 및 근적외선(940 nm) 광을 사용하는 광학 게이트 변조를 통해 의도적으로 조정될 수 있다. 5개의 대표적인 논리 게이트("AND", "OR", "NAND", "NOR" 및 "NOT")는 광전류 극성 제어를 통해 단일 SPPD만으로 시연되었다. SPPD-OELG의 출력 판별은 단극성 광응답과 기준 레벨의 차이가 아닌 광전류의 극성에 전적으로 기반을 두어 전류 변화나 전기적 노이즈와 크게 무관한 논리 게이트 장치의 정확성과 신뢰성을 향상시켰다. 실제 응용을 위해 그들은 픽셀 간 전류 변화와 무관한 5가지 논리 게이트 동작에서 100% 정확도를 보여주는 통합 8×8 SPPD 픽셀의 범용 OELG를 시연함으로써 전자 트랜지스터를 기반으로 하는 기존 논리 회로에 비해 공간적으로나 비용적으로 훨씬 효율적인 OELG 플랫폼을 제안하였다.

5.2. 물리적 복제 방지 장치

John 등은 키 생성 및 장치 인증을 위한 물리적 장애 기반 보안 기본 요소를 설계하기 위한 우수한 엔트로피 소스로서 1차원 HP 멤리스터의 스위칭 물리학의 확률성을 제시하였다(Fig. 5(c))[52]. 물리적 복제 방지 기능(physical unclonable functions, PUF)은 옛지 컴퓨팅 장치에서 기존 하드웨어 보안 솔루션의 본질적인 한계를 해결할 수 있다. 그들은 1 kb 어레이의 HP 멤리스터를 사용하여 재구성 가능한 PUF 또는 물리적으로 난독화된 키(physically obfuscated keys, POK)를 실험적으로 시연하였다. 이는 HP memristor PUFs(HP memPUF)의 최초 구현이자 우리가 아는 한 현재까지 구

현된 HP 멤리스터 어레이 중 최대 규모이다.

5.3. 뉴로모픽 컴퓨팅 장치

5.3.1 자체 전원 공급 뉴로모픽 어레이

Han 교수팀이 설계한 자가 동력 인공 망막 인식 시스템에는 생물학적 시각 시스템을 모방하기 위한 광검출기, 인공 시냅스 및 ANN이 포함되어 있다[53]. 광검출기의 경우, 실리콘 태양전지($\text{SiN}_x/n\text{-Si}/p\text{-Si}/\text{Al}$)는 막대(rods)와 원뿔(cones)로서 광 신호를 수신하여 전류로 변환하고, ITO/CsPbBr₂I/P3HT/Ag 멤리스터는 인공 시냅스를 구축함과 동시에 스스로 전력을 공급하고 멤리스터에 신호를 보낼 수 있는 실리콘 태양 전지에 연결되었다. 결과적으로 자체 구동 인공 시신경 시스템을 통한 전처리 후의 인식률은 86.55%의 더 높은 인식률을 달성할 수 있는 반면, 직접 인식하면 84.85%의 인식률을 얻을 수 있었다. 이미지 인식 효율성은 자체 구동 인공 망막 인식 시스템을 통해 ANN의 인식 속도와 인식률이 더 높아짐을 입증한다. 이후에 그들은 처음으로 각 교차점이 하나의 CsFAPbI₃ HP 태양 전지(광감각 망막 세포)와 하나의 CsPbBr₂I 페로브스카이트 멤리스터(줄무늬 피질 시냅스)를 포함하는 자체 구동 멤리스터의 크로스바 배열을 기반으로 양안성과 방향 선택성을 갖춘 생체 영감 인공 줄무늬 피질(artificial striate cortex)을 보고하였다(Fig. 6(a)~Fig. 6(d))[54]. 이와 같은 모듈리식 전체 페로브스카이트 시스템은 자가 구동형 멤리스터의 소성의 광 변조가 삼중 STDP를 기반으로 실현되었다. 그들은 일반화된 2개의 9×9 자체 구동 멤리스터 네트워크를 기반으로 양안 및 방향 선택성을 갖춘 하드웨어 인공 줄무늬 피질을 처음으로 실현하였다. Liao 그룹은 Fig. 6(e) 및 Fig. 6(f)와 같이 Ag/PMMA/Cs₂AgBiBr₆/ITO 구조의 lead-free Cs₂AgBiBr₆ 기반의 광전자 저항성 멤리스터를 FTO/SnO₂/MAPbI₃/CuPc/Carbon 구조의 HP 태양전

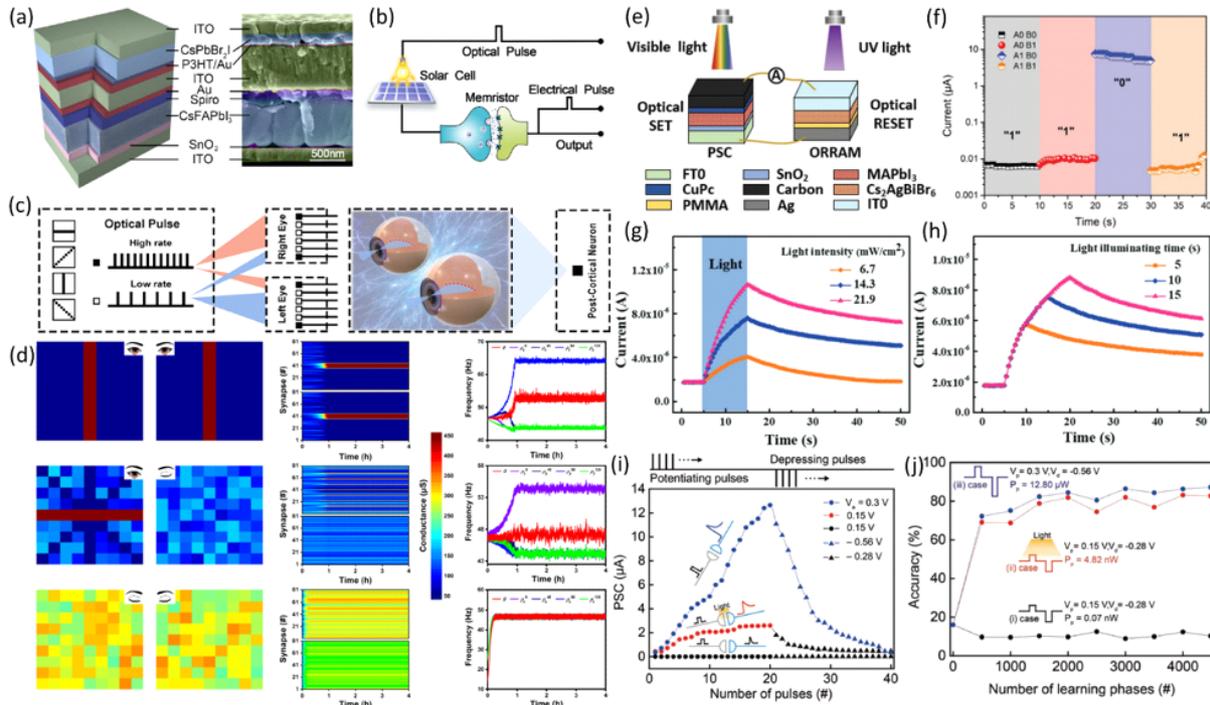


Fig. 6. (a–d) The triplet-STDP implement of self-power memristor under light stimuli. (a) The schematic and the cross-sectional SEM image of self-powered memristor. (b) Circuit diagram of self-powered memristor for realizing triplet-STDP. (c) Schematic of SNN for the orientation selectivity simulation. (d) The simulation results of normal binocular contour vision, monocular deprivation, and binocular deprivation. (a–d) Reproduced [54]. CC BY 4.0. (e) Schematic diagram of the all-optically controlled self-powered memristor system. (f) Inputs and detected output of the integrated system used as a logic implication gate. Reproduced [55]. CC BY 4.0. (g–h) Photonic synaptic plasticity performances. Current–time characteristics for optical pulses with (g) different intensities and (h) different illuminating times. All the read voltages are 0.1 V. Reproduced with permission [56]. Copyright 2020, Wiley-VCH. (i) Plots of the PSC as a function of the number of electrical pulses while consecutively applying a series of potentiating pulses and depressing pulses. (j) Estimated recognition accuracy for the MNIST patterns as a function of the number of learning phases according to three cases. Reproduced with permission [57]. Copyright 2019, Wiley-VCH.

지와 통합하여 전광 자체 전원 공급 범용 논리 게이트를 시연하여 1 V의 SET 동작 전압, 10^3 의 높은 ON/OFF 비율 및 10^3 초의 긴 데이터 보존을 달성했다[55]. 이는 신경 감지와 기억 기능을 통합하고, 회로를 단순화하며, 전력 소비를 줄여 주변 환경의 압도적인 양의 동적 시각 정보를 효율적으로 처리하는 데 도움이 되는 인공 뉴로모픽 시각 시스템 적용에 큰 잠재력을 보여주었다.

5.3.2. 빛을 이용한 뉴로모픽 컴퓨팅

Ma 등은 CsPbBr₃ HP 나노플레이트를 기반으로 한 2단자 광전자 시냅스를 제안하고 제작했다(Fig. 6(g) 및 Fig. 6(h))[56]. CsPbBr₃ 나노플레이트 층의 이온 마이그레이션으로 뉴로모픽 특성을 지닌 광학적 응답을 제공하고, PEDOT:PSS/CuSCN 인터페이스는 전하를 트랩핑/디트랩핑하는 기능으로 인해 컨덕턴스 변화를 지배하였다. 그들은 어레이는 학습, 망각 및 역추적의



세 단계를 포함하는 훈련 프로세스를 통해 어레이가 좋은 학습 능력과 좋은 기억 효과를 나타냄을 제시하였다.

Ham 등은 시냅스 가소성(synaptic plasticity)의 임계치를 낮춤으로써 빠른 학습과 적응을 달성하는 광 보조 도파민 촉진 시냅스 활동에서 영감을 받아 2단자 MAPbI₃ 기반 광자 시냅스를 제작하고 설계하였다(Fig. 6(i) 및 Fig. 6(j))[57]. 시냅스 가소성은 전기 펄스와 빛 조명에 의해 수정되고, 이러한 제어 가능성은 시냅스 가소성의 고차 튜닝(high-order tuning)을 가능하게 함을 확인하였다.

5.3.3. 연관 학습

연관 학습(association learning)은 짧은 시간 범위에서 두 가지 입력이 반복적으로 발생하고 조건 반사 및 기타 행동과 같은 뇌 연결의 형성을 설명한다[58-59]. Pavlov의 Dogs 실험은 조건 반사와 뉴로모픽 컴퓨팅에서 실현할 수 있는 행동의 좋은 예이다[60]. 시냅스로 이러한 행동을 시뮬레이션하려면 흥분 모드와 억제 모드가 모두 필요하다. Liu 등은 실온에서 빠르게 결정화된 PEAI/MAPbI₃ HP를 사용하는 유연한 인공 시냅스를 시연하였다[60]. 이 디바이스는 논리 연산, 시간 및 공간 규칙, 연관 학습을 포함한 일련의 시냅스 기능을 수행하였다(Fig. 7(a)~Fig. 7(c)). 또한, HP 기반 시냅스를 전기화학적 인공근육을 제어하는 핵심 처리 디바이스로 사용하여 개념 증명으로 상온 HP 인공 시냅스와 전기화학적 인공근육을 결합해 인공신경근 시스템을 제작하고, 근육 피로 경고 시스템을 성공적으로 구현했다(Fig. 7(d)). 이 연구 결과는 시냅스를 제조하기 위한 간단한 프로토콜을 제공할 수 있으며 뉴로모픽 생체전자 공학 및 뉴로 로봇에 사용하기 위한 인공 시냅스의 개발을 안내하는 새로운 통찰력을 제공할 수 있다. Gong 등은 MAPbBr₃ 단결정 박판(single-crystalline thin platelets, SCTP)을 합성하기 위해 수정

된 두께 제한 계면활성제 보조 자기 조립 전략이 제안되었으며, pA 이하까지 작동 전류가 매우 낮은 2단자 측면 구조 인공 시냅스가 제작되었다[61]. Fig. 7(e)와 같이 SCTP 기반 인공 시냅스에서 활동 의존적 가소성이 입증되어 인공 시냅스는 생리학에서 통각수용체를 모방할 수 있다. 음의 스파이크와 양의 스파이크를 각각 환경 자극에 대한 열(강화) 신호와 냉(감소) 신호로 지정하고 이전의 신경 활동을 에물레이트하기 위해 동일한 입력 스파이크를 적용하였고 다른 프라이밍 스파이크를 사용하여 측정을 수행하였다. 동일한 강화 스파이크는 강화 프라이밍 스파이크가 뒤따르는 경우보다 우울증 프라이밍 스파이크가 뒤따를 때 현저히 더 높은 PSC를 생성했다(Fig. 7(f)). 유사하게, 강화 프라이밍 스파이크는 우울증 프라이밍 스파이크에 비해 동일한 우울증 스파이크에 대해 더 큰 우울증을 초래했다(Fig. 7(g)). 이 결과는 심리학에서 인간이 인식하는 것과 잘 연관되어 있다.

5.3.4. 리저버 컴퓨팅

리저버 컴퓨팅(reservoir computing, RC) 시스템은 신경 발사 패턴을 인식하고 발사 패턴의 전환을 모니터링하며 다양한 뉴런 간의 신경 동기화 상태를 식별하는 데 성공적으로 사용된다. 이러한 멤리스터 네트워크를 갖춘 고급 신경전자공학 시스템은 높은 시공간 정밀도와 폐쇄 루프 피드백 제어를 통해 효율적인 신경 신호 분석을 가능하게 한다.

Lu 그룹에서는 잠재적으로 신경 신호를 실시간으로 분석할 수 있는 Ag/CsPbI₃/Ag 멤리스터 기반 RC 시스템을 시연함으로써 신경 데이터 분석의 가능성을 실험적으로 입증하였다(Fig. 7(h) 및 Fig. (i))[62]. 그들은 HP 기반 멤리스터가 에물레이트된 신경 스파이크에 의해 직접 구동될 수 있음을 보여주었다. 패턴 인식 외에도 스트리밍 스파이크 트레인의 발사 패턴 변화를 실시간으로 감지하는 것은 신경 활동이 자극에 반응하는 방

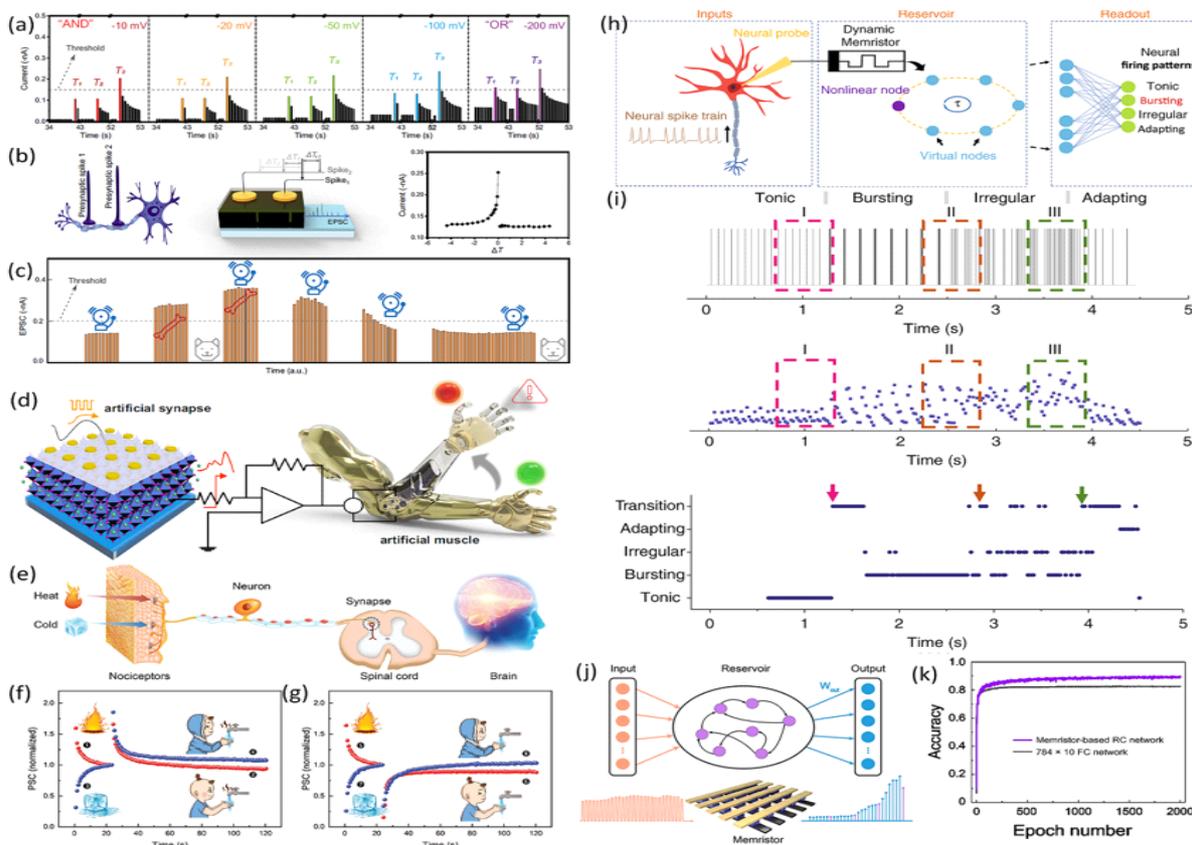


Fig. 7. (a) Logical operations in perovskite artificial synapse with PEAI passivation. (b) Schematic diagram of spatio-temporal-correlation signal-processing in organisms and perovskite artificial synapses. EPSC versus interval ΔT between spike 1 and spike 2 ($\Delta T < 0$: spike 2 after spike 1; $\Delta T > 0$: spike 1 after spike 2). (c) Conditional reflex learning in perovskite artificial synapse with PEAI passivation. (d) Configuration of perovskite artificial synapse and neuromuscular electronic system. (a–d) Reproduced [60]. CC BY 4.0. (e) Schematic diagram of signal transmission from nociceptors to brain. (f) Experimental emulation for nociceptors based on metaplasticity: increased potentiation of synapse achieved by a depression priming compared to potentiation priming. (g) Experimental emulation for nociceptors based on metaplasticity: increased depression of synapse achieved by a potentiating priming compared to depressing priming. (e–g) Reproduced with permission [61]. Copyright 2020, Wiley-VCH. (h) Inputs: Neural spikes collected from a firing neuron are directly used as inputs to excite the memristor. Reservoir: The reservoir space is further expanded by the concept of virtual nodes to help process complex temporal inputs. Readout: A simple ANN is used as readout layer of the reservoir to produce the final output. (i) A streaming spike train used for evaluation and the corresponding experimentally measured device responses. (h–i) Reproduced [62]. CC BY 4.0. (j–k) Schematic of the memristor-based reservoir computing system. (j) Schematic illustration of a conventional reservoir computing (RC) system, which consists of an input layer, a reservoir layer, and a readout layer and schematic illustration of a memristor crossbar array, which facilitates high density integration. (k) Recognition accuracy of the Fashion-MNIST data set using the proposed memristor-based RC system consisting of 7 memristors and a software-based neural network, respectively. (j–k) Reproduced with Permission [63]. Copyright 2022, American Chemical Society.



식과 같은 연구를 용이하게 하기 때문에 매우 바람직하다. 여기서 멤리스터 상태는 신경 스파이크 트레인의 시간적 특징을 반영하였다. 이들은 처음으로 시뮬레이션된 디바이스 응답을 사용하여 RC 시스템을 교육하고, 스트리밍 신경 발사 패턴을 사용하여 실시간 네트워크 성능을 평가했다. 스트리밍 스파이크 트레인에 대해 실험적으로 측정된 멤리스터 응답의 예가 Fig. 7(h)에 표시되어 있으며, 이는 발사 패턴 및 전환과 명확한 상관 관계가 있다. Fig. 7(i)는 시간 경과에 따른 네트워크의 출력을 보여주는데, 화살표는 점선 상자 강조 표시된 전환에 해당하는 패턴 전환이 네트워크에 의해 감지된 순간을 강조 표시하였다. 에뮬레이트된 신경 스파이크 신호를 사용하여 이러한 디바이스를 기반으로 하는 RC 시스템이 잠재적으로 신경 스파이크를 직접 처리할 수 있고, 신경 발사 패턴 및 신경 동기화 상태의 실시간 인식과 같은 중요한 작업을 구현할 수 있음을 보여주었다.

Yang 등은 수직으로 적층된 Au/MAPbI₃/ITO 구조를 갖춘 휘발성 HP 기반 멤리스터 어레이를 제작하였고, 이 어레이를 기반으로 하드웨어로 구현된 RC 시스템을 시연하였다. 멤리스터 저장소에 대한 아날로그 입력 정보의 비선형 매핑 기능을 검증하기 위해 HP 멤리스터가 물리적 저장소 노드 역할을 하는 기반 RC 시스템을 사용하여 Fashion-MNIST 데이터 세트의 이미지 인식을 수행하여 패션 아이템 식별을 실험적으로 구현하였다[63]. Moon 등에 의해 제안된[64] 멤리스터 기반 RC 시스템은 Fig. 7(j)에 개략적으로 설명되어 있다. 실험에서는 제안된 RC 시스템의 분류 정확도를 검증하기 위해 Fashion-MNIST 데이터 세트의 8,000개 이미지를 훈련 세트로 사용하고 또 다른 2,000개의 샘플을 테스트 세트로 사용했다. 이미지 데이터는 시간 순서로 변환되어 저장소에 공급된 후에 동적 저장소 상태를 수집하여 판독 네트워크의 입력으로 사용하였다. 그 후, 판독 네트워크는 네트워크의 정확도가 상대

적으로 안정적인 값에 도달할 때까지 반복적으로 훈련된 결과, Fashion-MNIST 데이터 세트에 대한 최대 90.1%의 인식 정확도는 2,000 epoch 학습 후에 얻어졌다(Fig. 7(k)). 이는 RC 시스템이 다양한 유형의 이미지를 잘 분류할 수 있음을 나타낸다.

6. 결론 및 전망

이 리뷰에서는 2단자 HP 멤리스터 최근 개발에 대해서 HP의 독특한 소재 특성, 스위칭 특성, 메커니즘 및 응용 측면이 논의되었다. 특히, 2단자 HP 기반 메모리 디바이스 및 뉴로모픽 컴퓨팅 디바이스의 최근 발전에 대해 논의하였다. HP는 다른 소재에 비해 흥미로운 전기적 및 광학적 특성을 지니므로써 HP 인공 시냅스의 시냅스 가중치에 대한 다중 레벨 변조를 제공하였다. 이는 뉴로모픽 컴퓨팅에서 큰 잠재력을 보여준다. 최근 몇 년 동안 HP 기반 멤리스터 및 기타 전자 디바이스가 개발됨에 따라 HP 기반의 광학적 및 전기적 자극 시냅스 디바이스에 대한 연구가 성공적으로 진행되었다. 이는 인간의 학습 및 감각 메커니즘을 모방할 수 있으며 인공 지능(artificial intelligence, AI) 시스템, AI 센서 및 생체 의학 이미징 분야에서 엄청난 잠재력을 가지고 있다. 보다 복잡한 시냅스 기능을 실현하기 위해 HP 기반 인공 시냅스 개발에 대해서 2단자 디바이스가 다중 단자 디바이스로 업그레이드하게 되면서 병렬학습과 신호전송에 있어서 많은 효율적인 특성을 가질 수 있다.

그러나, 미래를 내다보면 HP 기반 멤리스터가 여전히 직면하고 있는 몇 가지 주요 문제와 과제를 해결해야 한다. (i) HP의 RS를 담당하는 몇 가지 작동 메커니즘이 제안되었지만 정확한 멤리스터 메커니즘과 일부 관련 현상은 종합적으로 연구되지 않았다. 디바이스 설계 및 멤리스터 특성 최적화를 위해서는 멤리스터 메커니즘에 대한 깊은 이해가 필요하다. (ii) HP 기반



멤리스터의 환경 및 열역학적 안정성은 개발을 방해하는 두 가지 주요 과제이다. 습기, 산소 및 열은 HP 소재의 열화를 유발하여 HP 기반 멤리스터의 장기간 안정성을 제한한다는 것이 일반적으로 받아들여지고 있다. 실제 적용을 원활하게 하려면 장기적인 환경 안정성을 갖춘 HP 기반 멤리스터를 개발해야 한다. (iii) HP의 독특한 광전자 특성은 새로운 광자 및 전자 기능을 탐구하기 위해 멤리스터 플랫폼에서 활용될 수도 있다. (iv) 또 다른 과제는 에너지 소비가 적은 디바이스를 개발하는 것이다. 실제 구현을 위한 뉴로모픽 컴퓨팅 기반 디바이스를 개발하려면 시냅스 이벤트당 에너지 소비를 크게 줄여야 한다. 최근 포토닉 시냅스 트랜지스터[65]와 2단자 HP 인공 시냅스[30] 연구에서 인간 두뇌의 에너지 소비 (1~100) fJ/시냅스와 유사하게 각각 시냅스 이벤트당 0.5 fJ와 ~47 fJ/ μm^2 를 소비하는 시냅스 디바이스를 보여주었다. 그러나 대부분의 제조된 디바이스는 훨씬 더 높은 에너지를 소비하므로 이 방향으로의 추가 개발이 필요하다. (v) 유연하고 착용 가능한 전자 디바이스에 응용할 수 있는 유연한 멤리스터 디바이스의 개발은 또 다른 방향이다. 유연한 뉴로모픽 전자공학으로 인공 피부에 통증 등의 감각을 부여할 수 있게 된다. (vi) 또한 소재 및 통합 측면에서 제조 공정, 선형성, 디바이스 간 편차, 복잡한 학습 알고리즘 구현, 크로스바 어레이의 스니크 전류 등 뉴로모픽 시스템에 남아 있는 많은 과제도 극복해야 한다.

이러한 직면과제를 해결한다면 HP 기반 멤리스터는 인공 시냅스 기술을 대규모로 적용할 수 있다. 전반적으로 HP 소재는 멤리스터에 유망한 후보임이 입증되었다. HP 기반 멤리스터는 정보 저장 및 뉴로모픽 컴퓨팅 애플리케이션에 대한 관심이 계속해서 증가할 것으로 믿는다. 이 리뷰는 HP 기반 멤리스터가 다가올 빅데이터 및 인공지능 시대에 발맞추기 위한 통찰력 있는 가이드를 제공한다.

ACKNOWLEDGEMENTS

Author Contributions

GW and YRP drafted the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Funding

This study was supported by the National R&D Program administered by the National Research Foundation (NRF) of Korea and funded by the Ministry of Science and ICT (MSIT) of the Korean government (2022R1A2C1005421, 2022R1A2B5B020 01455, 2022M3H4A1A01009656), Korea University-Korea Institute of Science and Technology (KU-KIST) Graduate School Program of Korea University, and Korea University Future Research Grant.

Declarations of Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

AUTHORS



박영란
2006년: 건국대학교 물리학과 박사
2021년~현재: 고려대학교 KU-KIST
융합대학원 연구교수
[관심분야] Optoelectronics, Neuromorphic
Electronics.



왕건욱
2005년: 성균관대학교 물리학과 학사
2007년: 광주과학기술원 신소재공학과
공학석사
2012년: 광주과학기술원 신소재공학과
공학박사
2012~2015년: RICE대학교 화학과 박



사 후 연구원

2015년~현재: 고려대학교 KU-KIST 융합대학원 부교수

2020년~현재: 고려대학교 융합에너지공학과 부교수

[관심분야] Neuromorphic Computing, Molecular/Organic electronics, Next generation Memory/Memristor

REFERENCES

- [1] Kim, S. I.; Lee, Y.; Park, M. H.; Go, G. T.; Kim, Y. N.; Xu, W. T. et al. Dimensionality Dependent Plasticity in Halide Perovskite Artificial Synapses for Neuromorphic Computing. *Adv. Electron. Mater.* 2019, 5, 1900008.
- [2] John, R. A.; Yantara, N.; Ng, Y. F.; Narasimman, G.; Mosconi, E.; Meggiolaro, D. et al. Ionotronic Halide Perovskite Drift-Diffusive Synapses for Low-Power Neuromorphic Computation. *Adv. Mater.* 2018, 30, 1805454.
- [3] Zhu, Q. B.; Li, B.; Yang, D. D.; Liu, C.; Feng, S.; Chen, M. L. et al. A Flexible Ultrasensitive Optoelectronic Sensor Array for Neuromorphic Vision Systems. *Nat. Commun.* 2021, 12, 1798.
- [4] Choi, S.; Jang, S.; Moon, J. H.; Kim, J. C.; Jeong, H. Y.; Jang, P. et al. A Self-Rectifying TaO_y/Nanoporous TaO_x Memristor Synaptic Array for Learning and Energy-Efficient Neuromorphic Systems. *NPG Asia Mater.* 2018, 10, 1097-1106.
- [5] van de Burgt, Y.; Lubberman, E.; Fuller, E. J.; Keene, S. T.; Faria, G. C.; Agarwal, S. et al. A Non-Volatile Organic Electrochemical Device as a Low-Voltage Artificial Synapse for Neuromorphic Computing. *Nat. Mater.* 2017, 16, 414-418.
- [6] Ku, B.; Abbas, Y.; Sokolov, A. S.; Choi, C. Interface Engineering of ALD HfO₂-Based RRAM with Ar Plasma Treatment for Reliable and Uniform Switching Behaviors. *J. Alloy. Compd.* 2018, 735, 1181-1188.
- [7] deQuilettes, D. W.; Frohna, K.; Emin, D.; Kirchartz, T.; Bulovic, V.; Ginger, D. S. et al. Charge-Carrier Recombination in Halide Perovskites. *Chem. Rev.* 2019, 119, 11007-11019.
- [8] Li, Y. T.; Han, L.; Liu, H.; Sun, K.; Luo, D.; Guo, X. L. et al. Review on Organic-Inorganic Two-Dimensional Perovskite-Based Optoelectronic Devices. *ACS Appl. Electron. Mater.* 2022, 4, 547-567.
- [9] Xiao, Z. G.; Huang, J. S. Energy-Efficient Hybrid Perovskite Memristors and Synaptic Devices. *Adv. Electron. Mater.* 2016, 2, 1600100.
- [10] Li, X.; Gao, X. P.; Zhang, X. T.; Shen, X. Y.; Lu, M.; Wu, J. L. et al. Lead-Free Halide Perovskites for Light Emission: Recent Advances and Perspectives. *Adv. Sci.* 2021, 8, 2003334.
- [11] Correa-Baena, J. P.; Saliba, M.; Buonassisi, T.; Gratzel, M.; Abate, A.; Tress, W. et al. Promises and Challenges of Perovskite Solar Cells. *Science* 2017, 358, 739-744.
- [12] Grancini, G.; Nazeeruddin, M. K. Dimensional Tailoring of Hybrid Perovskites for Photovoltaics. *Nat. Rev. Mater.* 2019, 4, 4-22.
- [13] Cao, D. H.; Stoumpos, C. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Kanatzidis, M. G. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 7843-7850.
- [14] Tanaka, K.; Kondo, T. Bandgap and Exciton Binding Energies in Lead-Iodide-Based Natural Quantum-Well Crystals. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2003, 4, 599-604.



- [15] Tao, S. X.; Schmidt, I.; Brocks, G.; Jiang, J. K.; Tranca, I.; Meerholz, K. et al. Absolute Energy Level Positions in Tin-and Lead-Based Halide Perovskites. *Nat. Commun.* 2019, 10, 2560.
- [16] Jin, H. D.; Debroye, E.; Keshavarz, M.; Schelykin, I. G.; Roeffaers, M. B. J.; Hofkens, J. et al. It's a Trap! On the Nature of Localised States and Charge Trapping in Lead Halide Perovskites. *Mater. Horizons* 2020, 7, 397-410.
- [17] Eames, C.; Frost, J. M.; Barnes, P. R. F.; O'Regan, B. C.; Walsh, A.; Islam, M. S. Ionic Transport in Hybrid Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* 2015, 6, 7497.
- [18] Yuan, Y. B.; Huang, J. S. Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability. *Accounts Chem. Res.* 2016, 49, 286-293.
- [19] Yuan, Y. B.; Chae, J.; Shao, Y. C.; Wang, Q.; Xiao, Z. G.; Centrone, A. et al. Photovoltaic Switching Mechanism in Lateral Structure Hybrid Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1500615.
- [20] Hoke, E. T.; Slotcavage, D. J.; Dohner, E. R.; Bowring, A. R.; Karunadasa, H. I.; McGehee, M. D. Reversible Photo-Induced Trap Formation in Mixed-Halide Hybrid Perovskites for Photovoltaics. *Chem. Sci.* 2015, 6, 613-617.
- [21] Draguta, S.; Sharia, O.; Yoon, S. J.; Brennan, M. C.; Morozov, Y. V.; Manser, J. M. et al. Rationalizing the Light-Induced Phase Separation of Mixed Halide Organic-Inorganic Perovskites. *Nat. Commun.* 2017, 8, 200.
- [22] Gong, Y.; Xing, X. C.; Wang, Y.; Lv, Z. Y.; Zhou, Y.; Han, S. T. Emerging MXenes for Functional Memories. *Small Sci.* 2021, 1, 210006.
- [23] Zhang, C.; Li, H.; Lin, S. X.; Su, Y. N.; Zhang, Q. J.; Li, Y. et al. Fabrication of One-Dimensional Organic Nanofiber Networks via Electrophoretic Deposition for a Nonvolatile Memory Device. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2020, 12, 57254- 57263.
- [24] Di, J. Y.; Du, J. H.; Lin, Z. H.; Liu, S. Z.; Ouyang, J. Y.; Chang, J. J. Recent Advances in Resistive Random Access Memory Based on Lead Halide Perovskite. *InfoMat.* 2021, 3, 293-315.
- [25] Xiao, Z. G.; Yuan, Y. B.; Shao, Y. C.; Wang, Q.; Dong, Q. F.; Bi, C. et al. Giant Switchable Photovoltaic Effect in Organometal Trihalide Perovskite Devices. *Nat. Mater.* 2015, 14, 193-198.
- [26] Guan, X. W.; Hu, W. J.; Haque, M. A.; Wei, N. N.; Liu, Z. X.; Chen, A. T. et al. Light- Responsive Ion-Redistribution-Induced Resistive Switching in Hybrid Perovskite Schottky Junctions. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1704665.
- [27] Huang, Y.; Tang, L. Z.; Wang, C.; Fan, H. B.; Zhao, Z. X.; Wu, H. Q. et al. Triple-Cation Perovskite Resistive Switching Memory with Enhanced Endurance and Retention. *ACS Appl. Electron. Mater.* 2020, 2, 3695-3703.
- [28] Zeng, F. J.; Guo, Y. Y.; Hu, W.; Tan, Y. Q.; Zhang, X. M.; Feng, J. L. et al. Opportunity of the Lead-Free All-Inorganic Cs₃Cu₂I₅ Perovskite Film for Memristor and Neuromorphic Computing Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 23094-23101.
- [29] Chen, L. W.; Wang, W. C.; Ko, S. H.; Chen, C. Y.; Hsu, C. T.; Chiao, F. C. et al. Highly Uniform All-Vacuum-Deposited Inorganic Perov-



- skite Artificial Synapses for Reservoir Computing. *Adv. Intell. Syst.* 2021, 3, 202000196.
- [30] Ku, B.; Koo, B.; Sokolov, A. S.; Ko, M. J.; Choi, C. Two-Terminal Artificial Aynapse with Hybrid Organic-Inorganic Perovskite (CH_3NH_3) PbI_3 and Low Operating Power Energy ($\sim 47 \text{ fJ}/\mu\text{m}^2$). *J. Alloy. Compd.* 2020, 833, 155064.
- [31] Choi, J.; Park, S.; Lee, J.; Hong, K.; Kim, D. H.; Moon, C. W. et al. Organolead Halide Perovskites for Low Operating Voltage Multilevel Resistive Switching. *Adv. Mater.* 2016, 28, 6562-6567.
- [32] Hwang, B.; Lee, J. S. Lead-Free, Air-Stable Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Resistive Switching Memory with Ultrafast Switching and Multilevel Data Storage. *Nanoscale.* 2018, 10, 8578-8584.
- [33] Tao, L.; Jiang, B. W.; Ma, S. J.; Zhang, Y.; Huang, Y. Q.; Pan, Y. Y. et al. 3D Trigonal FAPbI_3 -Based Multilevel Resistive Switching Nonvolatile Memory for Artificial Neural Synapse. *SmartMat.* 2023, e1233.
- [34] Zhang, X. H.; Zhao, X. N.; Shan, X. Y.; Tian, Q. L.; Wang, Z. Q.; Lin, Y. et al. Humidity Effect on Resistive Switching Characteristics of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Memristor. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2021, 13, 28555-28563.
- [35] Zhou, F. C.; Liu, Y. H.; Shen, X. P.; Wang, M. Y.; Yuan, F.; Chai, Y. Low-Voltage, Optoelectronic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Memory with Integrated Sensing and Logic Operations. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1800080.
- [36] Liu, Z. H.; Cheng, P. P.; Li, Y. F.; Kang, R. Y.; Zhang, Z. Q.; Zuo, Z. Y. et al. High Temperature $\text{CsPbBr}_3\text{I}_{3-x}$ Memristors Based on Hybrid Electrical and Optical Resistive Switching Effects. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2021, 13, 58885-58897.
- [37] Han, J. S.; Le, Q. V.; Choi, J.; Hong, K.; Moon, C. W.; Kim, T. L. et al. Air-Stable Cesium Lead Iodide Perovskite for Ultra-Low Operating Voltage Resistive Switching. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1705783.
- [38] Kwak, K. J.; Lee, D. E.; Kim, S. J.; Jang, H. W. Halide Perovskites for Memristive Data Storage and Artificial Synapses. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12, 8999-9010.
- [39] Zhu, X. J.; Lee, J.; Lu, W. D. Iodine Vacancy Redistribution in Organic-Inorganic Halide Perovskite Films and Resistive Switching Effects. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1700527.
- [40] Yoo, E.; Lyu, M.; Yun, J. H.; Kang, C.; Choi, Y.; Wang, L. Z. Bifunctional Resistive Switching Behavior in an Organolead Halide Perovskite Based $\text{Ag}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{FTO}$ Structure. *J. Mater. Chem. C* 2016, 4, 7824-7830.
- [41] Sun, Y. M.; Tai, M. Q.; Song, C.; Wang, Z. Y.; Yin, J.; Li, F. et al. Competition between Metallic and Vacancy Defect Conductive Filaments in a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Based Memory Device. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 6431-6436.
- [42] Wang, Y.; Lv, Z. Y.; Liao, Q. F.; Shan, H. Q.; Chen, J. R.; Zhou, Y. et al. Synergies of Electrochemical Metallization and Valance Change in All-Inorganic Perovskite Quantum Dots for Resistive Switching. *Adv. Mater.* 2018, 30, 1800327.
- [43] Das, U.; Dehingia, A.; Paul, B.; Sarkar, P. K.; Roy, A. Improvement of the Resistive Switching



- Characteristics upon Halide Mixing in an All-Inorganic RbPbI₃ Perovskite Polymer Composite Based Flexible Device. *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 13610-13618.
- [44] Han, J. S.; Le, Q. V.; Choi, J.; Kim, H.; Kim, S. G.; Hong, K. et al. Lead-Free All-Inorganic Cesium Tin Iodide Perovskite for Filamentary and Interface-Type Resistive Switching toward Environment-Friendly and Temperature-Tolerant Non-volatile Memories. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2019, 11, 8155-8163.
- [45] Chen, Z. L.; Yu, Y.; Jin, L. F.; Li, Y. F.; Li, Q. Y.; Li, T. T. et al. Artificial Synapses with Photoelectric Plasticity and Memory Behaviors Based on Charge Trapping Memristive System. *Mater. Des.* 2020, 188, 108415.
- [46] Zawal, P.; Mazur, T.; Lis, M.; Chiolerio, A.; Szacilowski, K. Light-Induced Synaptic Effects Controlled by Incorporation of Charge-Trapping Layer into Hybrid Perovskite Memristor. *Adv. Electron. Mater.* 2022, 8, 2100838.
- [47] Song, S.; Miller, K. D.; Abbott, L. F. Competitive Hebbian Learning through Spike-Timing-Dependent Synaptic Plasticity. *Nat. Neurosci.* 2000, 3, 919-926.
- [48] London, M.; Hausser, M. Dendritic Computation. *Annu. Rev. Neurosci.* 2005, 28, 503-532.
- [49] Lin, G. M.; Lin, Y. W.; Cui, R. L.; Huang, H.; Guo, X. H.; Li, C. et al. An Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Logic Gate for Better Computing. *J. Mater. Chem. C* 2015, 3, 10793-10798.
- [50] Zhu, X. J.; Lu, W. D. Optogenetics-Inspired Tunable Synaptic Functions in Memristors. *ACS Nano.* 2018, 12, 1242-1249.
- [51] Kim, W.; Kim, H.; Yoo, T. J.; Lee, J. Y.; Jo, J. Y.; Lee, B. H. et al. Perovskite Multifunctional Logic Gates via Bipolar Photoresponse of Single Photodetector. *Nat. Commun.* 2022, 13, 720.
- [52] John, R. A.; Shah, N.; Vishwanath, S. K.; Ng, S. E.; Febriansyah, B.; Jagadeeswararao, M. et al. Halide Perovskite Memristors as Flexible and Reconfigurable Physical Unclonable Functions. *Nat. Commun.* 2021, 12, 3681.
- [53] Yang, X. Y.; Xiong, Z. Y.; Chen, Y. J.; Ren, Y.; Zhou, L.; Li, H. L. et al. A Self-Powered Artificial Retina Perception System for Image Preprocessing Based on Photovoltaic Devices and Memristive Arrays. *Nano Energy* 2020, 78, 105246.
- [54] Ren, Y. Y.; Bu, X. B.; Wang, M.; Gong, Y.; Wang, J. J.; Yang, Y. Y. et al. Synaptic Plasticity in Self-Powered Artificial Striate Cortex for Binocular Orientation Selectivity. *Nat. Commun.* 2022, 13, 5585.
- [55] Ye, H. B.; Liu, Z. Y.; Sun, B.; Zhang, X. N.; Shi, T. L.; Liao, G. L. Optoelectronic Resistive Memory Based on Lead-Free Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite for Artificial Self-Storage Visual Sensors. *Adv. Electron. Mater.* 2023, 9, 2200657.
- [56] Ma, F. M.; Zhu, Y. B.; Xu, Z. W.; Liu, Y.; Zheng, X. J.; Ju, S. et al. Optoelectronic Perovskite Synapses for Neuromorphic Computing. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 1908901.
- [57] Ham, S.; Choi, S.; Cho, H.; Na, S. I.; Wang, G. Photonic Organolead Halide Perovskite Artificial Synapse Capable of Accelerated Learning at Low Power Inspired by Dopamine-Facilitated Synaptic Activity. *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1806646.
- [58] Gruart, A.; Leal-Campanario, R.; Lopez-Ramos, J.



- C.; Delgado-Garcia, J. M. Functional Basis of Associative Learning and Their Relationships with Long-Term Potentiation Evoked in the Involved Neural Circuits: Lessons from Studies in Behaving Mammals. *Neurobiol. Learn. Mem.* 2015, 124, 3-18.
- [59] Rushen, J. Using Aversion Learning Techniques to Assess the Mental State, Suffering, and Welfare of Farm Animals. *J. Anim. Sci.* 1996, 74, 1990-1995.
- [60] Liu, J. Q.; Gong, J. D.; Wei, H. H.; Li, Y. M.; Wu, H. X.; Jiang, C. P. et al. A Bioinspired Flexible Neuromuscular System Based Thermal-Annealing-Free Perovskite with Passivation. *Nat. Commun.* 2022, 13, 7427.
- [61] Gong, J. D.; Yu, H. Y.; Zhou, X.; Wei, H. H.; Ma, M. X.; Han, H. et al. Lateral Artificial Synapses on Hybrid Perovskite Platelets with Modulated Neuroplasticity. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 2005413.
- [62] Zhu, X. J.; Wang, Q. W.; Lu, W. D. Memristor Networks for Real-Time Neural Activity Analysis. *Nat. Commun.* 2020, 11, 2439.
- [63] Yang, J. Q.; Zhang, F.; Xiao, H. M.; Wang, Z. P.; Xie, P.; Feng, Z. H. et al. A Perovskite Memristor with Large Dynamic Space for Analog-Encoded Image Recognition. *ACS Nano.* 2022, 16, 21324-21333.
- [64] Moon, J.; Ma, W.; Shin, J. H.; Cai, F. X.; Du, C.; Lee, S. H. et al. Temporal Data Classification and Forecasting Using a Memristor-Based Reservoir Computing System. *Nat. Electron.* 2019, 2, 480-487.
- [65] Hao, D. D.; Zhang, J. Y.; Dai, S. L.; Zhang, J. H.; Huang, J. Perovskite/Organic Semiconductor-Based Photonic Synaptic Transistor for Artificial Visual System. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 39487-39495.

