

## 1次元物質ブルーブロンズの電氣的メモリー現象を 利用した記憶素子の試作

稲 富 裕 光\* 寺 嶋(大竹)和夫\*\* 松 岡 秀 樹\*\*\*  
山 本 良 一\*\* 堂 山 昌 男\*\*\*\*

A New Memory Device Using the Memory Effect of One-Dimensional System Blue Bronze

Yuko Inatomi\*, Kazuo Terashima\*\*, Hideki Matsuoka\*\*\*,  
Ryoichi Yamamoto\*\* and Masao Doyama\*\*\*\*

*Keywords: charge density wave, chain-like structure, blue bronze, memory effect,  
dynamic random access memory, molecular device*

### I. 本研究の目的

1次元物質の中には、ある転移温度以下で金属-絶縁体転移を起こし周期的な格子の歪の波と伝導電子密度の波の混成波である電荷密度波(CDW)と呼ばれる電子・格子の秩序状態が存在するものがある。この状態は、例えば無機物で NbS<sub>3</sub>, K<sub>0.30</sub>MoO<sub>3</sub>, (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I, 有機物では TTF-TCNQ で見出されている。CDW 転移温度は K<sub>0.30</sub>MoO<sub>3</sub> で 180 K, NbS<sub>3</sub> では 330 K である。CDW 転移温度以下で、あるしきい値以上の電場をこの低次元物質系に与えると、CDW が集団運動を行い電気伝導に寄与する。一方この CDW の運動による電氣的メモリー現象が存在することが見出された<sup>(1)-(5)</sup>。本寄書では、この電氣的メモリー現象を利用した記憶素子の試作について報告する。

### II. 電氣的メモリー現象

現在、CDW の運動による電氣的メモリー現象は NbSe<sub>3</sub>, TaS<sub>3</sub>, K<sub>0.30</sub>MoO<sub>3</sub> で発見されている。筆者等は幾つかの1次元物質系で電氣的メモリー現象を調べており、従来報告されていない(TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I においてもこの現象を見出した。その結果、1次元 CDW 系ならばすべて電氣的メモリー現象を持つ可能性があると考えている。

この現象の一例として、ここでは K<sub>0.30</sub>MoO<sub>3</sub> を取り上げてメモリー現象を説明する。抵抗と 77 K に冷却した K<sub>0.30</sub>MoO<sub>3</sub> の単結晶を直列につなぎ、その両端にある値以上の矩形電圧パルス正・負それぞれ 2 つずつ周期的に与え、試料の電圧応答の非線形応答部分を増幅した結果を Fig.1 に示す。両端に与えたパルスがその 1 つ前に与えたパルスと同じ極性ならば、試料の電圧応答は II・IV のように入力と同じ矩形のまま歪まず、反対の極性ならば、I・III のように歪む。このように、直前に与えた電氣の入力信号の極性を記憶している現象を電氣的メモリー現象と呼んでいる。CDW の運動に伴う現象は他に非線形電気伝導・高調波雑音があり、これらを説明するモデルは幾つか存在

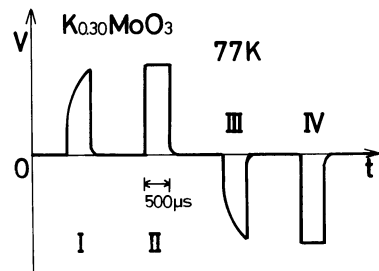


Fig.1 Voltage response of blue bronze to a repetitive series of four rectangular voltage pulses.

\* 東京大学工学部学生, 現在: 東京大学大学院生(Undergraduate Student, Faculty of Engineering, The University of Tokyo. Present address: Graduate Student, The University of Tokyo, Tokyo)

\*\* 東京大学工学部(Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

\*\*\* 東京大学大学院生, 現在: 日本鋼管株式会社(Graduate Student, The University of Tokyo, Tokyo. Present address: Nippon Kokan K.K., Kawasaki)

\*\*\*\* 東京大学工学部, 現在: 名古屋大学工学部(Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. Present address: Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

するが、電氣的メモリー現象の原理的機構の解明は今後の課題である。

### Ⅲ. メモリー回路の設計

仮に、試料に与えた矩形波のうち、正の極性の矩形波を二進法の“0”、負の極性の矩形波を“1”に対応させることにする。Fig.1を見て分かるように、新たに正の極性の矩形波を一つ試料に与えると、試料がその直前まで記憶していた情報が“1”であった時のみ、電圧応答が歪む。そこで、具体的にはこの歪の有無を“1”、“0”にデジタル変換すれば情報の読み出しが可能になる。但し、破壊読み出しであるため、リフレッシュを必要とする点は現在のDRAMと同じである。以上の点を踏まえて、Fig.2のようなメモリー回路を試作した。その結果、 $K_{0.30}MoO_3$ を用いた実験では、メモリーとして43.2 ks(12 h)以上の連続使用に耐え、リフレッシュ間隔を1.8 ks(30 min)以上に設定できるという結果が得られた。

以下、回路動作を簡単に説明する。

#### (1) リフレッシュ

M・M(モノステーブル・マルチバイブレータ)は、入力端子にトリガーパルスが加わった時のみ一定の時間幅の矩形波を出力する。CLK, M・M 1, 2を通して矩形波が発生する。その矩形波をアンプにより非反転出力し、試料をはさんだブリッジ回路に入力する。アンプで増幅された試料からの電圧応答に歪が検出された時のみトリガー回路はM・M 4へのトリガーパルスを発生する。そして、M・M 4からの出力をアンプにより反転出力し、ブリッジ回路を通して試料に0か負の電圧を印加する。以上のようなリフレッシュのタイミングを設定すれば情報を保つことができる。

#### (2) 読み出し

M・M 2にトリガーを与えるとその時一回だけリフレッシュと同じ動作を行い、その際出力される情報と遅延させたトリガーとの論理積をとれば、読み出しができる。

#### (3) 書き込み

“1”を書込む時はアンプの一端子に、“0”を書込む時はアンプの+端子に1つ矩形波を与える。

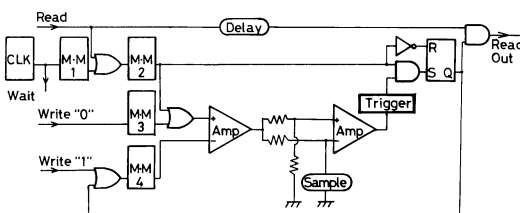


Fig.2 Memory circuit.

#### (4) WAIT

リフレッシュ中に(1)-(3)の操作を外部回路(CPUなど)から行われることを防ぐために、WAIT信号を出力し、外部回路からの入出力命令を待機させる。

### Ⅳ. 新しいメモリー素子としての可能性

$K_{0.30}MoO_3$ や $(TaSe_4)_2I$ に代表される1次元CDW系は、特有の原子クラスターが一方方向に連なり伸びて長い鎖状の構造を持つ“高分子”と考えることができる。電氣的メモリー現象は、揺らぎの問題を考えなければ基本的にはその1つの鎖が持つ1次元CDW系の基本的性質に由来するものである。この新しい原理を応用した記憶素子では、リフレッシュの間隔を2 ks程度と長くすることができるため、消費電力が軽減される。現在の微細加工技術では幅 $5 \times 10^{-7}$  mの金属細線の作製が実用化しており、将来 $1 \times 10^{-7}$  mが可能になろう。本素子は、結晶軸のそろった1次元CDW系を立体交差させた2本の入出力用信号線の間にはさむことで1 bitを構成できる。そのため、例えば面積 $10^{-4}$  m<sup>2</sup>のチップ上に幅 $3 \times 10^{-7}$  mの入出力用信号線を等間隔に格子状に並べると $10^{-4}$  m<sup>2</sup>/( $2 \times 3 \times 10^{-7}$  m)<sup>2</sup> = 数100 Mbits級となり、この記憶素子は超高集積度メモリー作製の実現性を秘めている。また、作製工程が加速度的に複雑になっている現在の半導体メモリーに比べ、本素子はその単純なセル構造を生かして作製工程を少なくできる可能性がある。問題点としては、現在使用されている半導体メモリーの応答速度がキャリアである電子やホールにより決定されるのに対し、このCDW系メモリーの場合情報の記憶を担っているのが電子と格子であるため電圧応答の緩和時間が $10^{-5}$ - $10^{-4}$  s程度と長く、高速動作が望めないことが挙げられる。また、 $K_{0.30}MoO_3$ の場合、冷却装置を必要とするが、1次元CDW系には $NbS_3$ のように常温以上でCDW転移を起こすものも存在するので、動作温度の問題は解決されるものと思われる。

### 文 献

- (1) J.W.Brill, N.P.Ong, J.C.Eckert, J.W.Savage, S.K.Khanna and R.B.Somoano: Phys. Rev., B23(1981), 1517.
- (2) J.C.Gill: Solid State Commun., 39(1981), 1203.
- (3) R.M.Fleming: Solid State Commun., 43(1982), 167.
- (4) A.Zettl and G.Gruner: Phys. Rev., B26(1982), 2298.
- (5) G.Y.Hutiray, G.Mihaly and L.Mihaly: Solid State Commun., 40(1983), 121.

(1987年3月25日受理)