

# Mn<sup>2+</sup>をドーブした金属リン酸塩の Long Lasting Phosphorescence (LLP) に対する一次元ランダムウォークを用いた解析

Analyses based on one-dimensional random walk for the long lasting phosphorescence

(LLP) in Mn<sup>2+</sup> ions doped divalent metal phosphate

横浜市立大学<sup>1</sup>, 池谷 海<sup>1</sup>, 篠崎 一英<sup>1</sup>, 山田 重樹<sup>1</sup>

Yokohama City Univ.<sup>1</sup>, Kai Ikegaya<sup>1</sup>, Kazuteru Shinozaki<sup>1</sup>, Shigeki Yamada<sup>1</sup>

E-mail: shino@yokohama-cu.ac.jp

Long Lasting Phosphorescence (LLP)のメカニズムにはしばしばバンド構造が用いられてきた。しかし、赤色 LLP 物質の1つである Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>は約 6.9 eV のバンドギャップを有しているが、水銀灯ランプ (~4.9 eV) 程度の励起光でも LLP を示すことが知られている。そのためこの LLP にはバンド構造を適用することができない。本研究ではこの点に着目し、これまでのバンド構造のものとは異なる、結晶中の電子移動に一次元ランダムウォークを導入したモデルを提案した (Fig. 1)。ここで、Mn<sup>3+</sup>は光酸化した Mn<sup>2+</sup> (発光中心)、e<sup>-</sup> は結晶中を移動する電子、Mn<sup>3+</sup>から右に向かって点在する黒線は電子が移動できる場である。また、電子が場を1回飛び越えることを1ステップと呼ぶことにする。今、場間の距離を  $R$ 、1ステップの速さを  $V$  とすると、1ステップにかかる時間は  $1/RV$  と表せる。この系に関して、次のルールを設定する。

- 電子は Mn<sup>3+</sup>へ向かう方向とその逆方向へ、それぞれ 1/2 の確率で移動する。
- 電子は Mn<sup>3+</sup>へ到達するまで繰り返し移動を続ける。
- 一度 Mn<sup>3+</sup>へ到達した電子は二度と場の方向へ移動しない。

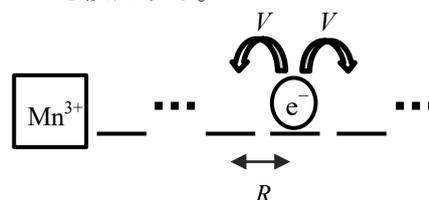


Fig. 1. One-dimensional random walk model.

ここで Mn<sup>3+</sup>に到達した電子数を発光強度とみなすと、上述のルールの下で各場に電子が  $N_0$  個ずつ存在するとしたときの  $n$  ステップ目の発光強度  $I_n$  を式(1)で表すことができる。

$$I_n = \begin{cases} \frac{N_0}{2} & (n = 1) \\ N_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{n+1}{2}} \left(\frac{1}{1} \times \frac{3}{2} \times \frac{5}{3} \times \dots \times \frac{n-1}{2}\right) & (n \text{が偶数}) \\ N_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{n+1}{2}} \left(\frac{1}{1} \times \frac{3}{2} \times \frac{5}{3} \times \dots \times \frac{n-2}{2}\right) & (n \text{が3以上の奇数}) \end{cases} \quad (1)$$

初期条件  $N_0 = 10000$  のときの LLP 発光強度の時間変化を Fig. 2 に示す。この結果から、one-dimensional random walk モデルによって  $\beta$ -Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup><sub>0.05</sub> の LLP 強度の時間変化 (Fig.2、インセット) をうまく再現することに成功した。

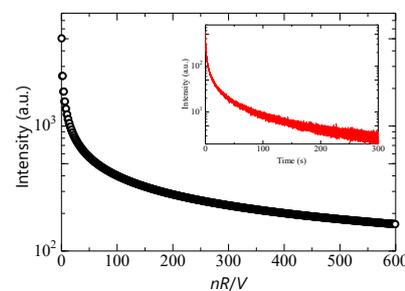


Fig. 2. A semi-logarithmic plot of the LLP intensity vs  $nR/V$  time using one-dimensional random walk model, and a semi-logarithmic plot of the LLP intensity vs time for  $\beta$ -Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup><sub>0.05</sub> in the inset.