$(\text{Zn}_{2-y}\text{Eu}_y)(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$) 蛍光体の合成と発光特性評価†

平 靖之* 三村 和仙*
中村 稀星* 中野 裕美**

Synthesis and Photoluminescence of $(\text{Zn}_{2-y}\text{Eu}_y)(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$) Phosphor

by

Nobuyuki TAIRA*, Takanori MIMURA*, Kisho NAKAMURA* and Hiromi NAKANO**

We synthesized Eu doped $(\text{Zn}_{2-y}\text{Eu}_y)(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$) phosphors using polymerized-complex and coprecipitation methods. As a result, those synthesized by the polymerized-complex method emitted brighter. Red emission was observed around 600 nm by the 4f-4f transition of Eu^{3+} ion in the range from $x = 0$ to 0.7. With increasing the Ti content over $x = 0.9$, the emission color shifted to the green color. The green emission was caused by defects in the crystal of the host materials. The crystal structure and morphologies were characterized using powder X-ray diffraction (XRD) and a scanning electron microscope (SEM), respectively. We assumed that the difference in the emission color was caused by the difference in the occupation-site for Eu^{3+} ion in the crystal structure.

Key words:

Phosphor, Oxide, Solid solution, Coprecipitation synthesis, Polymerized complex synthesis, Spinel structure

1 緒 言

近年、急速に普及が進んでいる LED 照明は用途が多様化しており、更なる新規蛍光体材料の開発が求められている。これまでに我々のグループは、新規蛍光体の探索として逆スピネル型構造を有する固溶体 $\text{Zn}_2(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_4$ が蛍光体の母体結晶として利用できないかと考え、 Eu^{3+} イオンを賦活剤として添加した蛍光体の合成を行ってきた。蛍光体の母体結晶として固溶体に注目するメリットとして、最適組成を容易に検討できることが挙げられる。これら固溶体の蛍光特性は、エンドメンバーである $\text{Zn}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ について水熱合成による報告があり¹⁾、 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ についてはゾル-ゲル法による合成の試みについて報告されている程度で²⁾、ほとんど知られていない。

固相法では、母体結晶中の金属カチオン (4 配位 Zn^{2+} : 60 pm, 6 配位 Zn^{2+} : 74 pm, 6 配位 Sn^{4+} : 69 pm, 6 配位 Ti^{4+} : 61 pm) に比べて、賦活剤である Eu^{3+} のイオン半径 (6 配位: 95 pm) が大きいので固溶させることが難しく³⁾、遊星型ボールミルを用いて出発原料粉末の粒子サイズを制御することで、初めて発光が確認された⁴⁾。

一般に、複数の金属カチオンを含む複合酸化物試料を合成するためには、組成の微妙な変化や複数の金属イオンの分散を制御する必要がある。従来行われてきた固相法は簡便で優れた方法ではあるが、組織の均一化が困難であり、ナノレベルでの組成の制御は難しい。しかし、

溶液法を用いることで、組成を原子レベルで均一にすることができると考えられる。溶液法として簡便で一般的に用いられる方法として共沈法がある⁵⁾。共沈法は、多種類の金属イオンの溶液に対して pH を調整することで共沈させ、均一な試料を得る方法である。しかしながら、各金属イオン間で沈殿が生じる pH が異なる場合には、均一な試料を得ることが難しい。一方、錯体重合法は、目的の複合酸化物と同じ金属組成をもつ複合高分子錯体を前駆体として調整し、その後の熱処理によって原子レベルで均一に制御された複合酸化物を得る方法である^{6)~8)}。

本研究では、 $\text{Zn}_2(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体を、溶液法の一つである共沈法および錯体重合法を用いて合成し、得られた蛍光体試料の純度、粒子の形態、発光色の変化について比較し考察する。

2 実験方法

蛍光体 $\text{Zn}_2(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ の合成には、出発物質に塩化亜鉛 ZnCl_2 (和光純薬工業(株)製, 特級), 30%硫酸チタン $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液 (和光純薬工業(株)製, 化学用), 塩化スズ五水和物 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)製, 和光特級), 酸化ユーロピウム Eu_2O_3 ((株)高純度化学研究所製, 99.9%) を用いた。

試料合成に共沈法を用いた場合には、母体結晶 $\text{Zn}_2(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_4$ を得るために、 ZnCl_2 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を所定の金属比になるように秤量し、脱イオン水を用い

† 原稿受理 平成29年10月28日 Received Oct. 28, 2017 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

* 群馬工業高等専門学校 物質工学科 〒371-8530 前橋市鳥羽町
Department of Chemistry and Materials Science, National Institute of Technology, Gunma College, Toriba-machi, Maebashi 371-8530.

** 正 会 員 豊橋技術科学大学 教育研究基盤センター 〒441-8580 豊橋市天伯町
Cooperative Research Facility Center, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580.

それぞれの水溶液を作製した。各水溶液を混合し、その混合溶液を激しく攪拌させながら、濃度 4 mol/dm^3 水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を $\text{pH}=7$ になるまで加え、白色の共沈物を得た。その共沈物をろ過し、 SO_4^{2-} 、 Cl^- イオンがなくなるまで脱イオン水を用いて洗浄した。 SO_4^{2-} 、 Cl^- イオンの確認は、ろ液に $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ および AgNO_3 水溶液を滴下することで行った。洗浄した共沈物を 90°C にて 1 日乾燥させることで前駆体試料とし、前駆体試料を 1200°C にて 2 時間焼成して母体結晶を得た。得られた母体結晶に Eu_2O_3 を加えて、 1200°C で 2 時間することによって目的の蛍光体を得た。

錯体重合法の場合には、出発物質である $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ と $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の水溶液に NaOH を加えて、 pH を 7 に調整した後に ZnCl_2 を加えた。得られた混合溶液にクエン酸無水和物、メタノール、プロピレングリコールを加え、 75°C で加熱攪拌し前駆体溶液を調製した。これを 130°C で加熱することによって前駆体ゲルを得た。その後、 450°C で 4 時間加熱し前駆体粉末を得た。前駆体粉末をさらに 1200°C で 2 時間加熱し、NaOH を添加することで生じた Na_2SO_4 を温水で洗浄することで目的の蛍光体を合成した。

得られた生成物は、粉末 X 線回折法 (XRD, Rigaku RINT-2100, $\text{CuK}\alpha$) により相の同定を行った。また、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子 JSM-5600LV, 加速電圧 5 kV) により結晶形態の観察を行った。試料の発光特性については、分光蛍光光度計 (日本分光, FP-6500) を用いて評価した。

3 結果と考察

3・1 共沈法と錯体重合法による蛍光体試料の均質性の比較

まず、異なる二種類の合成法である共沈法と錯体重合法を用いて蛍光体試料を合成し、得られた試料の均質性を比較した。Fig. 1 に共沈法および錯体重合法で合成した、 $(\text{Zn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})(\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_4$ 試料の XRD パターンを示す。試料の XRD パターンは、エンドメンバーである Zn_2TiO_4 お

Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Zn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})(\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_4$ (a) by coprecipitation synthesis and (b) by polymerized complex synthesis.

よび Zn_2SnO_4 と同様の立方晶逆スピネル型構造を示した^{9)~11)}。XRD パターンには、合成の方法にかかわらず、極微量の ZnO が不純物として観測された。試料合成に錯体重合法を用いた場合、出発物質の水溶液の pH を強酸性から中性に変化させた結果、不純物の少ない蛍光体の合成に成功した。しかし、共沈法では、賦活剤である Eu^{3+} を含むパイロクロア相 $\text{Eu}_2(\text{Ti,Sn})_2\text{O}_7$ 、ペロブスカイト相 EuTiO_3 が不純物として検出された。共沈法では、 Eu^{3+} を含む不純物が検出されているので、仕込み量の Eu^{3+} イオンは母体結晶中に取り込まれていないと推察した。一方、錯体重合法を用いることで、ナノレベルで均一な前駆体を作ることが可能になったため、仕込み量の Eu^{3+} イオンを固溶させることができたものと考えられる。

Fig. 2 に、 $(\text{Zn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})(\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_4$ 試料の SEM 像を示す。共沈法で得られた試料は、粒径が $1\sim 5 \mu\text{m}$ 程度であり、ばらつきが大きい。一方、錯体重合法で得られた試料の粒径は $1 \mu\text{m}$ 以下であり、そのサイズは比較的均一であることがわかった。

Fig. 2 SEM images of $(\text{Zn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})(\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_4$. (a) by coprecipitation synthesis and (b) by polymerized complex synthesis.

3・2 Ti/Sn比率による結晶構造の変化と発光特性

続いて、固溶体中の Ti/Sn 比率を変化させたことによる結晶構造の変化と、その発光特性を比較した。共沈法と錯体重合法で合成した $(\text{Zn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_4$ 蛍光体の $x = 0\sim 1.0$ 試料について、XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。3・1 節で述べたように、共沈法により得られた試料には、極微量の不純物相 (ZnO , SnO_2 , TiO_2 , Eu パイロクロア, Eu ペロブスカイト) によるピークが検出された (Fig. 3 (a))。一方、錯体重合法により得られた試料には、ほとんど不純物相によるピークは検出されず、単相の試料が得られた (Fig. 3 (b))。

合成手法の違いによらず、 Sn^{4+} に比べてイオン半径の小さい Ti^{4+} イオンの置換固溶量 x を増加させるにつれて、Fig. 3 に示すように回折ピークが高角度側にシフトした。各回折ピークより算出した試料の格子定数を Fig. 4 に示す。 Eu^{3+} を添加していない母体結晶の格子定数は、共沈法および錯体重合法のいずれの合成法を用いてもほとんど一致していたため、共沈法試料の格子定数のみを示す。試料の格子定数は連続的に変化し、ベガード則に従うため目的の固溶体を得られたことを確認できた。 Eu^{3+} を添加した

Fig. 3 XRD patterns of (Zn_{1.98}Eu_{0.02})(Ti_{1-x}Sn_x)O₄ (a) by coprecipitation synthesis and (b) by polymerized complex synthesis.

Fig. 4 Lattice constants of (Zn_{1-y}Eu_y)(Ti_{1-x}Sn_x)O₄. (a) (Zn_{1.98}Eu_{0.02})(Ti_{1-x}Sn_x)O₄ samples obtained by polymerized complex synthesis, (b) (Zn_{1.98}Eu_{0.02})(Ti_{1-x}Sn_x)O₄ samples obtained by coprecipitation synthesis, (c) Zn₂(Ti_{1-x}Sn_x)O₄ samples obtained by coprecipitation synthesis.

試料の格子定数は、Eu³⁺を添加していない母体結晶試料 (Fig. 4(c)) に比べて大きくなっていることから、大きいイオン半径の Eu³⁺が固溶していることが確認できる。また、共沈法試料と錯体重合法試料を比較すると、わずかなではあるが、錯体重合法試料の格子定数が大きいため、

錯体重合法試料の方が多くの Eu³⁺イオンを固溶していることが、このデータからも分かる。

蛍光体試料中の Ti/Sn 比率を変化させることにより、発光色が変わることが確認された。Fig. 5 に例として、共沈法により合成した (Zn_{1.98}Eu_{0.02})(Ti_{0.3}Sn_{0.7})O₄ 試料と、(Zn_{1.98}Eu_{0.02})TiO₄ 試料の発光スペクトルを示す。励起光の波長を 365 nm として発光スペクトルを測定したところ、(Zn_{1.98}Eu_{0.02})(Ti_{0.3}Sn_{0.7})O₄ では波長 590 nm~615 nm に赤色発光のピークを示した。一方、(Zn_{1.98}Eu_{0.02})TiO₄ では、波長 514 nm を中心とした緑色発光のブロードなピークを示すことが分かった。Sn⁴⁺の比率が高い組成の試料 (0 ≤ x ≤ 0.7) では、4f-4f 遷移による赤色発光を示すのに対して、Ti⁴⁺比率が高い組成の試料 (x ≥ 0.9) では、母体結晶による緑色発光を示した。緑色発光は Eu²⁺に起因する可能性があるが、固相法試料についてシンクロトロン光による XANES 測定を行い、蛍光体試料中の Eu の価数を検討した結果、Eu²⁺を確認することは出来なかった¹²⁾。このことは、発光イオンである Eu³⁺の入る結晶サイトによって説明できる。空間群 *Fd3̄m* (No. 227) に属する逆スピネル型構造には、4 配位の 8*b* サイト (Zn²⁺) と、6 配位の 16*c* サイト (Zn²⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺) がある。固相法により合成した Zn₂(Ti_xSn_{1-x})O₄:Eu 蛍光体について、TEM/EDS による観察・解析⁹⁾および EXAFS を用いた測定・解析¹²⁾が報告されている。赤色に発光した蛍光体では、Eu イオンの置換により蛍光体試料中の Sn 比率や Zn 比率が低くなる傾向を示した。したがって、Eu イオンは 4 配位の Zn サイトと 6 配位の Sn サイトの両方に置換していることが示唆される。今回の溶液法試料でも同様に、Sn⁴⁺の比率が高い場合、4 配位の 8*b* サイトと 6 配位の 16*c* サイトの両方に Eu³⁺が固溶して、赤色発光のみを示すと考えられる。推測される化学組成は、(Zn_{1.99}Eu_{0.01})(Ti_{0.3}Sn_{0.69}Eu_{0.01})O₄ となる。一方 Ti⁴⁺の比率が高い場合、6 配位の 16*c* サイトは小さいために Eu³⁺が置換しにくくなり、比較的置換しやすい 4

Fig. 5 Emission spectra of (a) (Zn_{1.98}Eu_{0.02})(Ti_{0.3}Sn_{0.7})O₄ (λ_{ex} = 365 nm) and (b) (Zn_{1.98}Eu_{0.02})TiO₄ (λ_{ex} = 365 nm). Excitation spectra of (c) (Zn_{1.98}Eu_{0.02})(Ti_{0.3}Sn_{0.7})O₄ (λ_{em} = 616 nm) and (d) (Zn_{1.98}Eu_{0.02})TiO₄ (λ_{em} = 514 nm).

配位サイトの 8b サイトのみに Eu^{3+} が置換することで, $(\text{Zn}_{1.97}\text{Eu}_{0.02})(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_4$ の様に Zn^{2+} の欠損生成による緑色発光が生じたと考えられる. 固相法で合成した試料では, 同様に欠損生成による黄色発光が観測された⁴⁾. この発光ピークは波長 570 nm を中心としたブロードなピークであり, 溶液法試料の緑色発光ピークに比べて長波長側にシフトしている. これは, 溶液法を用いることで, 均一な試料が得られているためだと考えられる.

Fig. 6 に, 共沈法と錯体重合法で合成した $(\text{Zn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})(\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.9})\text{O}_4$ の赤色蛍光体について, 発光強度を比較した. 励起波長 365 nm で, 波長 590~610 nm に Eu^{3+} イオンの 4f-4f 遷移による赤色発光が観察された. 発光強度を比較したところ, 錯体重合法で合成した試料の方が, 共沈法で合成した試料に比べて 2.2 倍高い発光強度を示した. 錯体重合法試料の方が高い発光強度を示したのは, 3・1 節で議論した様に, 共沈法に比べて多くの Eu^{3+} を固溶できたためであると考えられる.

Fig. 6 Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) of $(\text{Zn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})(\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.9})\text{O}_4$ (a) obtained by polymerized complex synthesis and (b) obtained by coprecipitation synthesis. Excitation spectra ($\lambda_{\text{em}} = 579$ nm) of $(\text{Zn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})(\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.9})\text{O}_4$ (c) obtained by polymerized complex synthesis and (d) obtained by coprecipitation synthesis.

3・3 錯体重合法により合成した蛍光体の Eu^{3+} 濃度による発光特性への影響

高い発光強度を示す錯体重合法を用いて合成した蛍光体の, Eu^{3+} 濃度が発光特性に与える影響を調べた. 錯体重合法を用いても, Eu^{3+} の固溶量が $y = 0.02$ より高くなると, XRD パターンには不純物相によるピークが検出された. これは母体結晶に固溶できなかった余剰の Eu であり, Eu^{3+} の固溶限は非常に低いと考えられる. したがって $y = 0.02$ を越えた場合には, 仕込み比よりも Eu^{3+} 固溶量は低くなっている可能性がある. この結果より, 仕込み比から組成のずれが生じていると考えられる. Fig. 7 に錯体重合法によって合成した赤色蛍光体 $(\text{Zn}_{2-y}\text{Eu}_y)(\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_4$ 試料 ($0 \leq y \leq 0.5$) の発光スペクトルを (a) に, 波長 589 nm における発光強度の変化をプロットした結果を (b) に示す. $y = 0$ を除く $0 < y \leq 0.5$ の全ての試料で, Eu^{3+} の 4f-4f 遷移

Fig. 7 (a) Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) of $(\text{Zn}_{1-y}\text{Eu}_y)(\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_4$ obtained by polymerized complex synthesis and (b) Intensity at 589 nm versus Eu concentration.

Fig. 8 (a) Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) of $(\text{Zn}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{TiO}_4$ obtained by polymerized complex synthesis and (b) Intensity at 500 nm versus Eu concentration.

に起因する波長 590~620 nm にシャープなピークが観測された。Eu³⁺添加量が増えるにつれて発光強度は高くなり、 $y=0.08$ で極大を示す。 $y \geq 0.1$ では、濃度消光のため発光強度は低くなったものと考えられる。

Fig. 8 に錯体重合法で得られた緑色蛍光体 (Zn_{2-y}Eu_y)TiO₄ 試料の発光スペクトルを(a)に、波長 500 nm における発光強度の変化をプロットした結果を(b)に示す。0 ≤ y ≤ 0.5 の全ての試料で、ブロードなピークが観測された。Eu³⁺を全く添加していない試料でもブロードなピークが観測され、Eu³⁺添加量を増やすと、ピーク強度が減少することが分かった。Eu の添加量を増加させると波長 500 nm の強度は減少し、 $y=0.1$ で極小値を示した。これは Eu³⁺添加量が増加することで、母体結晶の 16c サイトに Eu³⁺が固溶し、Zn²⁺欠陥を減らしているためだと考えられる¹²⁾。しかしながら、Eu³⁺が 16c サイトを占有できる量はわずかであり、多くの Eu³⁺を添加すると再び 8b サイトに入り Zn²⁺欠陥を増やしていると考えられる。

4 結 言

本研究では、共沈法および錯体重合法を用いて、蛍光体 (Zn_{2-y}Eu_y)(Ti_xSn_{1-x})O₄ (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 0.5) の合成を行い、得られた蛍光体試料の純度、粒子の形態、発光色の変化について検討を行った。その結果以下の事が明らかになった。

- (1) 錯体重合法の方が共沈法に比べて、同じ仕込み組成の蛍光体試料が高い発光特性を示した。錯体重合法試料が高い発光特性を示したのは、比較的均質な試料が得られており、多くの Eu³⁺を母体結晶中に固溶できたためである。
- (2) (Zn_{1.98}Eu_{0.02})(Ti_xSn_{1-x})O₄ 蛍光体試料中の Ti/Sn 比を変化させることにより、Sn⁴⁺の比率が高い組成の試料 (0 ≤ x ≤ 0.7) では、波長 585 nm~615 nm に 4f-4f 遷移による赤色発光を示したのに対して、Ti⁴⁺比率が高い組成の試料 (x ≥ 0.9) では、波長 514 nm を中心とした母体結晶による緑色発光を示した。
- (3) サイト工学的観点から、Eu の占有サイトが変化することにより発光色の差が生じたと結論づけた。Sn⁴⁺の比率が高い場合は、(Zn_{1.99}Eu_{0.01})(Ti_{0.3}Sn_{0.69}Eu_{0.01})O₄ の様に Eu³⁺が固溶して赤色発光のみを示した。一方 Ti⁴⁺の比率が高い場合、(Zn_{1.97}Eu_{0.02})(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₄ の様に Zn²⁺の欠損生成による緑色発光が生じた。

参 考 文 献

- 1) Z. Fu, H. K. Yang, B. K. Moon, B. C. Choi and J. H. Jeong, "Hydrothermal synthesis and optical characteristics of Eu³⁺ in Zn₂SnO₄ nanocrystals", *Current Applied Physics*, Vol.9, Issue 6, pp.1360-1364 (2009).
- 2) J. Mrázek L. Spanhel, M. Surýnek, M. Potel, and V. Matějček, "Crystallization properties of RE-doped (RE = Eu, Er, Tm) Zn₂TiO₄ prepared by the sol-gel method",

- Journal of Alloys and Compounds*, Vol.509, Issue 9, pp.4018-4024 (2011).
- 3) R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, Vol.A32, Part 5, pp.751-767 (1976).
- 4) S. Furuya, H. Nakano and S. Fujihara, "Size-controlling of Starting Powders for Zn₂(Ti_xSn_{1-x})O₄:Eu Phosphor Synthesized by Solid State Reaction", *Journal of the Society of Powder Technology Japan*, Vol.53, No.12, pp.21-26 (2016).
- 5) T. A. Ring, "Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis", Chap. 6 (1996) Academic Press.
- 6) M. M. Milanova, M. Kakihana, M. Arima, M. Yashima and M. Yoshimura, "A simple solution route to the synthesis of pure La₂Ti₂O₇ and Nd₂Ti₂O₇ at 700-800°C by polymerized complex method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.242, Issue 1-2, pp.6-10 (1996).
- 7) M. Kakihana and M. Yoshimura, "Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol.72, No.7, pp.1427-1443 (1999).
- 8) M. Kakihana, "Synthesis of high-performance ceramics based on polymerizable complex method", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.117, No.8, pp.857-862 (2009).
- 9) Roberta L. Millard, Ronald C. Peterson, Brian K. Hunter, "Study of the cubic to tetragonal transition in Mg₂TiO₄ and Zn₂TiO₄ spinels by ¹⁷O MAS NMR and Rietveld refinement of X-ray diffraction data", *American Mineralogist*, Vol.80, No.9-10, pp.885-896 (1995).
- 10) S. K. Manik, P. Bose and S.K. Pradhan, "Microstructure characterization and phase transformation kinetics of ball-milled prepared nanocrystalline Zn₂TiO₄ by Rietveld method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.82, Issue 3, pp.837-847 (2003).
- 11) X. Fu, X. Wang, J. Long, Z. Ding, T. Yan, G. Zhang, Z. Zhang, H. Lin and X. Fu, "Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Zn₂SnO₄", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.182, Issue 3, pp.517-524 (2009).
- 12) H. Nakano, S. Furuya, N. Yokoyama and S. Yamada, "Hakushoku LED Kaihatsu notameno Shinki Keikoutai niokeru Eu Ion no 3+ kara 2+ heno Kasuuhanka to Kyokusyokouzou", *Seika Koukai Musyou Riyou Zigyuu Seika Houkokusyo*, Aichi Synchrotron Radiation Center, <http://www.astf-kha.jp/synchrotron/publication/report/001509.html>, No.2, (2016).