

COMPORTAMIENTO TERMOLUMINISCENTE DE LA FASE VITROCERAMICA Li₂O.Al₂O₃.2SiO₂XCeO₂(X=0.5, 1, 2, 10, 20) PARA APLICACIONES EN DOSIMETRÍA DE RAYOS X

Thermoluminescent behavior of Li₂O.Al₂O₃.2SiO₂XCeO₂(X=0.5, 1, 2, 10, 20) glass-ceramic phase for x ray dosimetry applications

RESUMEN

Polvos vítreos de aluminosilicatos de litio con adición de CeO₂ fueron sintetizados mediante la gelificación de formiatos de aluminio y litio, con tetraetilortosilicato y óxido de cerio para obtener compactos tipo Li₂O.Al₂O₃.2SiO₂ dopados con 0.5%, 1%, 2%, 10% y 20% molar de CeO₂. Las muestras fueron sinterizadas isotérmicamente e irradiadas con rayos X para ser analizadas mediante la generación y el modelado (método de Muntoni) de sus curvas termoluminiscentes. Todas las composiciones exhibieron una respuesta termoluminiscente mostrándose la composición Li₂O.Al₂O₃.2SiO₂.20CeO₂ como la más prometedora para aplicaciones dosimétricas, abriendo la posibilidad de emplear estos sistemas para el desarrollo de sensores radiológicos.

PALABRAS CLAVES: Aluminosilicatos de litio termoluminiscentes, dosimetría, vitrocerámicos LAS dopados con CeO₂.

ABSTRACT

Vitreous powders of lithium aluminosilicates with addition of CeO₂ were synthesized by means aluminium and lithium formiates gelification, with tetraethylortosilicate and cerium oxide in order to obtain compacts type Li₂O.Al₂O₃.2SiO₂ doped with 0.5%, 1%, 2%, 10% & 20% molar CeO₂. The samples were sinterized isothermally and radiated with X rays to be analyzed by means generation and modeling (Muntoni's method) of their glow curves. All the compositions exhibited a thermoluminescent answer being the composition Li₂O.Al₂O₃.2SiO₂.20CeO₂, the most promising for dosimeter applications, opening the possibility of using these systems for the development of radiological sensors.

KEYWORDS: Thermoluminescent lithium aluminosilicates, dosimetry, glass-ceramic type LAS doped with CeO₂.

1. INTRODUCCIÓN

Los aluminosilicatos de litio tipo Li₂O.Al₂O₃.XSiO₂ (LAS), conforman uno de los sistemas vitrocerámicos que más han atraído la atención en los últimos años debido a sus bajos e incluso negativos coeficientes de expansión térmica (CET), su excelente durabilidad química, su alta resistencia termomecánica y sus aptitudes ópticas [1, 2]. En la familia de los LAS se encuentran como fases más representativas las composiciones: β-eucryptita, Li₂O.Al₂O₃.2SiO₂ (LAS2); virgilita, Li₂O.Al₂O₃.3.4SiO₂ (LASV); β-espodumena y Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂ (LAS4). Estas composiciones son de gran interés tecnológico debido a su implementación como dosímetros en la medición de radiaciones ionizantes, datación de especímenes arqueológicos, muestras geológicas y radiología en general [3, 4], y a la versatilidad de aplicaciones que tienen en el campo de la fotónica que van desde: dispositivos de almacenamiento y transferencia de información y amplificadores de

señales, hasta la elaboración de filtros y multiplicadores de frecuencia para láseres, pasando por el diseño de lentes que deben soportar condiciones térmicas extremas sin perder su enfoque y geometría original como sucede en los telescopios espaciales y los microscopios [2, 5]. Por esta razón; obtener sistemas LAS que exhiban un buen desempeño termomecánico y óptico abre toda una gama de aplicaciones y progreso en la ciencia e ingeniería de los materiales. Los fenómenos termoluminiscentes que exhiben este tipo de materiales, suelen deberse a la presencia de defectos estructurales naturales o inducidos por la concentración de impurezas (elementos ajenos a los propios de la matriz), ya que estas se comportan como centros ópticos [6]. Por otro lado, estudios anteriores sobre las fases LAS2, LASV y LAS4 [7] han revelado que la composición LAS2 presenta los mayores índices de densificación, de manera que buscando consolidar un material con buenas aptitudes termomecánicas (baja dilatación térmica) y termoluminiscentes (potencial aplicación en dosimetría), se propone partir de la

OMAR GUTIERREZ

Ingeniero Químico, M. Sc.
Docente de cátedra
Instituto Tecnológico Metropolitano
omardariogutierrez@gmail.com

CARLOS PAUCAR

Geólogo, M. Sc, Ph.D.
Profesor Asociado
Universidad Nacional de Colombia.
cgpaucar@unalmed.edu.co

composición β -eucryptita y, mediante el dopaje con óxido de cerio en cantidades de 0, 0.5, 1, 10 y 20 % molar; evaluar las propiedades termoluminiscentes del nuevo material conformado con miras a evaluar su potencial uso como dosímetro luego de irradiaciones controladas de rayos X.

2. METODOLOGIA

2.1. PREPARACIÓN QUÍMICA: Las fases $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{XCeO}_2$ son sintetizadas mediante la ruta química de los metal-formiatos [8], la cual emplea como precursores (reactivos): formiato de litio, formiato de aluminio, tetraetilortosilicato (TEOS) y óxido de cerio.

2.1.1. Obtención de los formiatos: El formiato de litio fue sintetizado mediante la reacción entre carbonato de litio y ácido fórmico, y el formiato de aluminio se obtuvo a partir de la neutralización de hidróxido de aluminio con ácido fórmico, ambas reacciones se realizaron a temperatura ambiente.

2.1.2. Gelificación: Los formiatos obtenidos fueron mezclados y a estos se les incorporó, según la composición, el CeO_2 (agente modificador) seguido de la adición del TEOS (agente portador de sílice). En este punto, la secuencia de reacciones que tiene lugar incrementa la viscosidad (por la formación de cadenas como puente de oxígeno) del sistema reaccionante llevándolo hacia una condición final de gel [9].

2.2. PROCESAMIENTO CERAMICO

2.2.1. Acondicionamiento del material obtenido: El gel obtenido fue secado, molido, calcinado (para liberar la materia orgánica remanente), nuevamente molido, y posteriormente tamizado obteniéndose polvos vítreos homogéneos con tamaños de partícula inferiores a 22 micras.

2.2.2. Prensado y Sinterización: Las muestras LAS2 (0% molar de CeO_2), LAS2Ce0.5 (0.5% molar de CeO_2), LAS2Ce1 (1% molar de CeO_2), LAS2Ce2 (2% molar de CeO_2), LAS2Ce10 (10% molar de CeO_2) y LAS2Ce20 (20% molar de CeO_2) para sinterización fueron preparadas en forma de pastillas de 6 mm de radio y 3 mm de espesor mediante prensado uniaxial a 72 Mpa, tratándolas isotérmicamente a 1250°C por 30 minutos en horno eléctrico estabilizado a la respectiva temperatura.

2.3. ANALISIS TERMOLUMINISCENTE

2.3.1. Exposición previa: En un ensayo de termoluminiscencia es necesario irradiar previamente la muestra a analizar a fin de que esta absorba una dosis energética determinada, que mediante una estimulación térmica posterior, liberará durante la generación de su

curva termoluminiscente. Para tal propósito las fases $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{XCeO}_2$ fueron irradiadas con un equipo de rayos X de uso hospitalario antes de llevar a cabo el ensayo termoluminiscente.

2.3.2. Ensayo Termoluminiscente: El montaje implementado para este análisis (figura 2) se constituyó de la muestra, una placa de calentamiento, una termocupla y un espectrómetro de fibra óptica (modelo PC2000 de la casa Ocean Optics) acoplado a la fuente LS1.

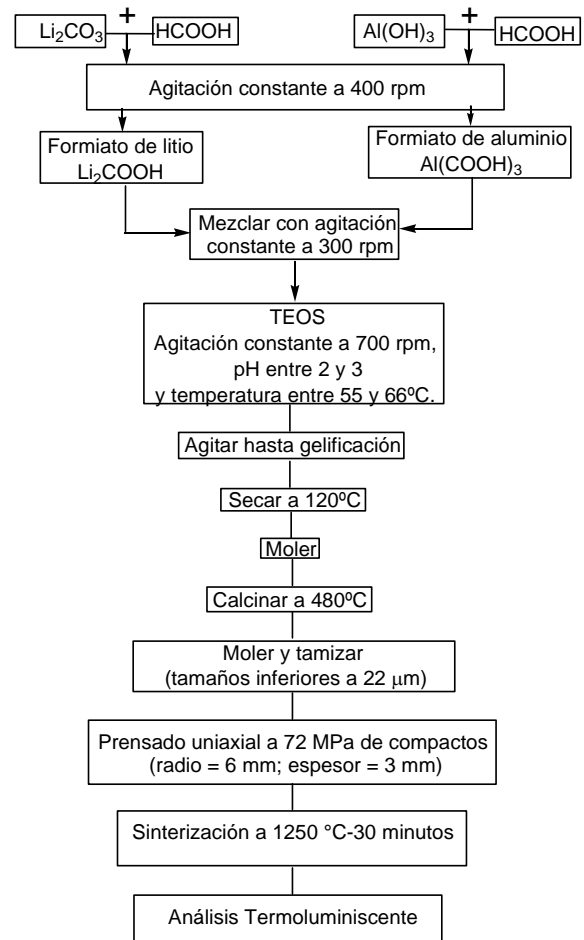


Figura 1. Síntesis y procesamiento de los polvos vítreos de composición $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{XCeO}_2$ con $X = 0, 0.5, 1, 10$ y 20 .

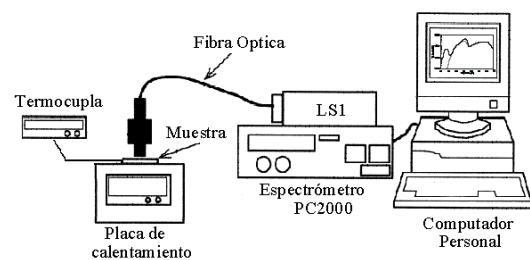


Figura 2. Montaje implementado en el análisis termoluminiscente.

Las curvas termoluminiscentes se generaron procesando las intensidades de los espectros registrados con el software OOIrad operando en el modo SCOPE registrándose, de manera simultánea, la temperatura. El calentamiento de las muestras fue suministrado desde la temperatura ambiente hasta los 250 °C a una rapidez de calentamiento de 0.032K/s.

2.3.3. Modelamiento del proceso termoluminiscente:

De los diferentes modelos clásicos existentes [10], el modelo de Muntoni por ser semiempírico permite un mejor acercamiento a la descripción del comportamiento termoluminiscente en términos de la interpretación que puede hacerse de la energía de activación y del orden de la cinética termoluminiscente [10] obtenidos por este método; es por esta razón que, como herramienta de análisis de las curvas termoluminiscentes, en este trabajo se usará el tratamiento propuesto por Muntoni y sus colaboradores para abordar el estudio de las curvas termoluminiscentes de las fases $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot XCeO_2$. Muntoni parte del hecho de que la densidad de trampas llenas, a una temperatura T, es proporcional al área remanente del pico S(T), y propone una expresión cinética de orden general de la forma:

$$\ln I/[S(T)]^b = c - E/kT \quad (1)$$

Una gráfica de $\ln(I/[S(T)]^b)$ contra $1/T$ arrojará una línea recta para un valor acertado de b, determinándose así el orden (b) y la energía de activación (E) del proceso [10].

3. RESULTADOS

3.1. Dosis absorbidas: En la tabla 1 se presentan los registros de dosis absorbidas (en miligrays¹) reportados por el equipo usado para la irradiación de las muestras $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot XCeO_2$.

Dosis (mGy)	Composición
33	LAS2, LASCe0.5, LAS2Ce1, LAS2Ce20
64	LAS2Ce2
191,2	LAS2Ce20
286,8	LAS2Ce10, LAS2Ce20

Tabla 1. Dosis de exposición para cada composición.

3.2. Curvas termoluminiscentes: En la figura 3 se presentan las curvas termoluminiscentes obtenidas para las composiciones LAS2, LAS2Ce0.5, LAS2Ce1 y LAS2Ce2. Estas muestras tienen un solo pico termoluminiscente y puede deducirse que estas matrices

exhiben (bajo las dosis suministradas) una sola clase de trampa energética. En las muestras LAS2Ce10 y LAS2Ce20 bajo la dosis de 286,8 mGys, se registraron tres picos que sugieren la existencia de clases diferentes de trampas (figura 4).

También se observa que conforme disminuyeron las dosis, los picos en la fase LAS2Ce20 fueron cambiando su morfología, la cual se encuentra en estrecha relación con el orden cinético (que a su vez está fuertemente correlacionado con el factor pre-exponencial) el cual depende de la cantidad inicial de trampas llenas y por ende de la dosis suministrada [11, 12].

Las figuras 3 y 4 muestran que la emisión termoluminiscente se activa por encima de los 350 grados kelvin (77 °C), resultado que concuerda con las investigaciones realizadas en aluminosilicatos de litio [3, 13, 14].

En la figura 5 la complejidad de trampas en los sistemas LAS2Ce10, LAS2Ce20 y los valores de intensidad relativa², evidencian que en la medida en que la cantidad de óxido de cerio y la dosis de exposición se incrementan, se da un mayor llenado de trampas y consecuentemente una mayor variedad de estas. Puede notarse también, que entre las curvas LAS2Ce20 – 191,2 mGys y LAS2Ce20 – 286,8 mGys, tuvo lugar un corrimiento en la temperatura de inicio de la emisión causado por una estimulación a mayor temperatura conforme se disminuye la dosis aplicada, de lo cual se deduce que a menor dosis de rayos X se requieren temperaturas mayores para lograr emisiones con intensidades apreciables, lo cual sugiere su aplicación en dosimetría.

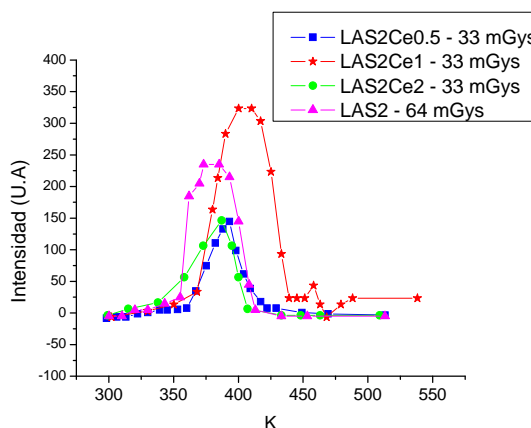


Figura 3. Respuesta termoluminiscente de las muestras LAS2, LAS2Ce0.5, LAS2Ce1 y LAS2Ce2 bajo las dosis indicadas en los insertos.

¹ 1 Gray (Gy): Es equivalente a la absorción de un joule de energía ionizante por un kilogramo de material irradiado.

² Calculada como la diferencia entre una intensidad dada y la mínima dividida la intensidad máxima.

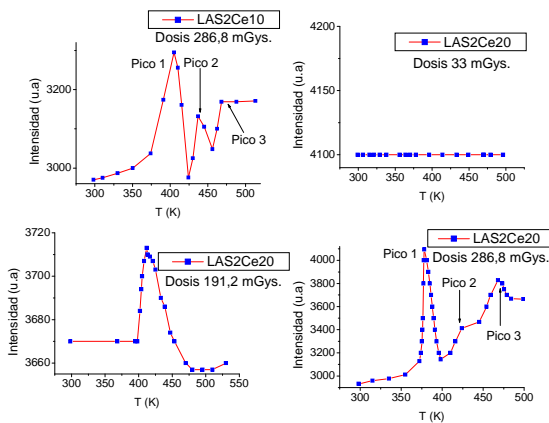


Figura 4. Respuesta termoluminiscente de las fases LAS2Ce10 y LAS2Ce20 bajo las dosis indicadas.

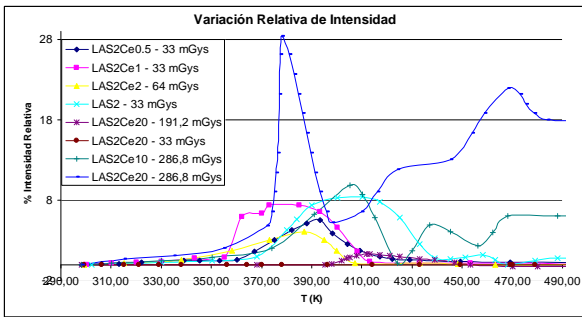
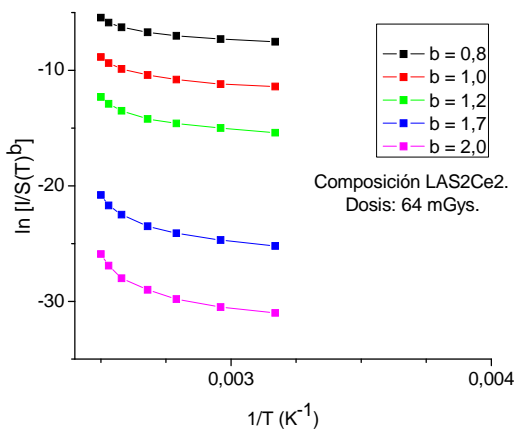


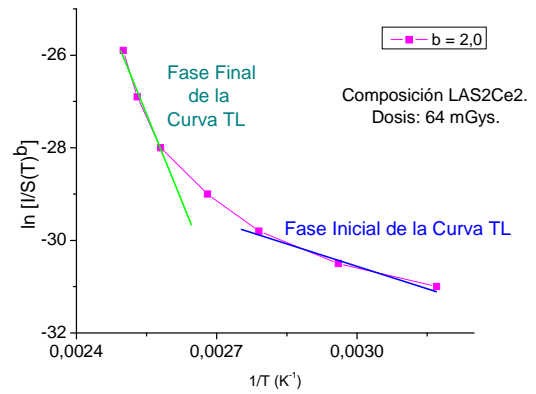
Figura 5. Respuesta termoluminiscente de las fases LAS2Ce10 y LAS2Ce20 bajo las dosis indicadas en los insertos.

3.3. Modelamiento de las curvas termoluminiscentes:

En la figura 6 se presentan los gráficos de Muntoni para la composición LAS2Ce2 (dosis 64 mGys) evaluada a $b = 0,8$, $b = 1$, $b = 1,2$, $b = 1,7$ y $b = 2$. Se observa que a diferencia de la recta pronosticada por la ecuación (1), los datos siguen una tendencia curva. Este patrón, exceptuando la fase LAS2Ce20 irradiada con 286,8 mGys, se mantuvo para todas las composiciones y dosis empleadas.



(a)



(b)

Figura 6. Relación $\ln[I/(S(T)^b)]$ vs $1/T$. Sistema LAS2Ce2. (a) A distintos valores de b, (b) Para $b = 2,0$.

La desviación de la linealidad que presentan los datos en la figura 6 se debe a que en la fase inicial de la curva, la variación del logaritmo $\ln[I/(S(T)^b)]$, de una temperatura a otra, no es tan drástica como la experimentada al final de la curva, lo que tiene que ver con la forma del pico termoluminiscente y por tanto con el orden que caracteriza la cinética, de manera que la no-linealidad de los datos puede estar relacionada con un cambio de orden (que altera también el factor pre-exponencial) durante el registro mismo de la curva termoluminiscente como lo sugieren Sunta et al.[12], teniéndose entonces que hablar de un orden cinético efectivo (nominal). La fase LAS2Ce20 excitada con 286,8 mGys no mostró esta variación y por el contrario, su comportamiento, en buena medida, mantuvo una tendencia lineal (figura 7).

$$\ln[I/(S(T)^{0,8})] = -9367,72069(1/T) + 24,06449$$

$$R^2 = 0,9826$$

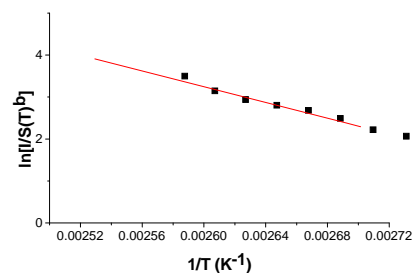


Figura 7. Relación $\ln[I/(S(T)^b)]$ vs $1/T$. Sistema LAS2Ce20 – 286,8 mGys.

En la tabla 2 se reportan la energía de activación y el orden cinético obtenidos en cada composición. Analizando solamente los resultados arrojados por el modelo de Muntoni en la fase inicial, se observa que la fase vitrocerámica pura, LAS2, presenta por si misma

una respuesta termoluminiscente; esto se debe a que durante los tratamientos de sinterización, con la liberación de compuestos volátiles puede darse también la pérdida de litio (compensador iónico de carga) y esto crea defectos y a su vez trampas luminiscentes [3]; el litio es un ion móvil que puede difundirse a través de los canales vacíos situados entre las espirales de los tetraedros (Si, Al)O₄ llegando a volatilizarse [3, 15, 16]. Sin embargo, los valores del orden cinético para esta composición y para las fases LAS2Ce0.5 y LAS2Ce1, sugieren que en el sistema β-eucryptita los electrones atrapados siguen preferentemente procesos de reatrapamiento mientras que, en las composiciones modificadas con CeO₂ la recombinación se perfila como el mecanismo de apagamiento principal, de manera que para aplicaciones en dosimetría las fases modificadas exhiben una mayor sensibilidad y una temperatura de activación termoluminiscente menor respecto a la composición LAS2, pues en esta última el reatrapamiento demanda un mayor suministro energético para liberar los electrones atrapados.

Exceptuando las composiciones LAS2Ce0.5 y LAS2Ce20, el cambio de orden en las fases indica que los procesos de desactivación fueron evolucionando, desde una condición mixta de recombinación – reatrapamiento (fase inicial) hacia un estado en el que entra a predominar la recombinación (fase intermedia) para terminar finalmente, en una condición en la que los procesos disipativos de tipo no-radiativo se muestran como una ruta importante de apagamiento (fase final). El comportamiento de las composiciones LAS2Ce0.5 y LAS2Ce20 inició con procesos de recombinación que en el caso de la fase LAS2Ce20 (dosis de 191.2 mGys), se desplazó ligeramente hacia el reatrapamiento, la misma tendencia, pero con un mayor grado de cambio, tuvo lugar en la composición LAS2Ce0.5. De manera general puede afirmarse que la composición LAS2Ce20 se caracteriza por presentar mayoritariamente fenómenos de recombinación. En el caso de la fase LAS2Ce20 irradiada con 286,8 mGys el orden obtenido ($b = 1,2$) sugiere que si bien, los electrones liberados de las trampas siguen un proceso de recombinación dominante, este podría variar para otras dosis, ya que un orden no-entero situado entre 1 y 2 indica una mayor o menor probabilidad de reatrapamiento en la medida en que b se aproxime más a 2 o se acerque más a 1 respectivamente; así, para dosis menores el orden podría acercarse más a 2, ya que una dosis menor genera un valor de n_0/N^3 menor que aumenta la probabilidad de reatrapamiento [11].

El comportamiento de la relación “Intensidad de emisión-Dosis de irradiación” en la composición LAS2Ce20, indica que la relación es lineal en términos del logaritmo de la intensidad total emitida:

$$\ln(\text{Intensidad}) = 1,62363 + 0,02576 * [\text{Dosis (mGys)}] \quad (2)$$

$$r^2 = 0,9999.$$

Así que pensando en aplicaciones en el campo de la dosimetría, los sistemas LAS dopados con óxido de cerio ofrecen una posibilidad que vale la pena explorar y optimizar mediante posteriores investigaciones que aborden, de manera más detallada los mecanismos principales de desactivación que tienen lugar en estos sistemas, pues, disponer de modelos generales suficientemente adecuados para dar cuenta del proceso de termoluminiscencia es crucial en la predicción de sus características. Ello permitirá, por ejemplo, ejercer un mayor control sobre el proceso, lo cual es conveniente en la elaboración de nuevos dispositivos ya que, el desarrollo de un país se encuentra determinado en parte, tanto por su capacidad de generar productos industriales de mayor valor agregado, como por la contribución a la creación de conocimiento de punta a nivel local y mundial y consecuentemente los países en vía de desarrollo, como Colombia, requieren establecer proyecciones desde estos dos puntos estratégicos.

4. CONCLUSIONES

4.1. La fase vitrocerámica LAS2 pura mostró una respuesta termoluminiscente que mejora con las adiciones de CeO₂.

4.2. La cinética termoluminiscente de la fase LAS2Ce20 tuvo un orden de 1,2 bajo una dosis de exposición de 286,8 mGys significando que la ruta de apagamiento de los electrones liberados de las trampas a la banda de conducción, siguen un proceso combinado de recombinación y reatrapamiento en el que predomina la recombinación.

4.3. La composición LAS2Ce20 exhibió tres clases diferentes de trampas, referente a la clase de trampas menos profundas (desde el punto de vista energético), se encontró una energía de activación $E = 1,1$ eV.

4.4. Bajo las dosis empleadas, las composiciones (excepto LAS2Ce20 – 286,8 mGys) presentan un cambio de orden cinético que muestra un comportamiento termoluminiscente basado inicialmente en procesos de reatrapamiento, que con el aumento de temperatura se desplaza hacia la recombinación para terminar finalmente en procesos de desactivación radiativa y no-radiativa.

4.5. En este trabajo se demostró la dependencia de la intensidad de emisión en función de la dosis de irradiación y pensando en el diseño de dosímetros basados en esta composición LAS dopada con cerio, deben realizarse mayores estudios sobre el comportamiento de este sistema para calibrar la relación “Intensidad de emisión- Dosis de irradiación” abriendo la posibilidad de su uso en sensores radiológicos.

³ n_0 = Concentración inicial de trampas distribuidas en las N trampas existentes.

Composición	Dosis	Parámetros	Muntoni (fase inicial)	Muntoni (fase final)
LAS2	(33 mGys)	E(ev) – b	0,25 – 2,60	0,73 – 0,80
LAS2Ce0.5	(33 mGys)	E(ev) – b	0,10 – 1,00	1,93 – 2,20
LAS2Ce1	(33 mGys)	E(ev) – b	0,09 – 1,30	0,39 – 0,30
LAS2Ce2	(64 mGys)	E(ev) – b	0,26 – 1,50	1,05 – 1,00
LAS2Ce10	(286.8 mGys)	E(ev) – b	0,16 – 1,40	0,07 – 0,10
LAS2Ce20	(191.2 mGys)	E(ev) – b	0,81 – 0,80	1,76 – 1,20
LAS2Ce20	(286.8 mGys)	E(ev) – b	1,10 – 1,20	

Tabla 2. Parámetros obtenidos con el modelo de Muntoni.

BIBLIOGRAFÍA

- D.U. Tulyaganov, et al., "Synthesis of lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics from spodumene material". *Ceramics International*, 30(6) pp. 1023-1030, 2004.
- M Clara Goncalves, M., L.F. Santos, and R.M. Almeida, "Rare-earth-doped transparent glass ceramics", *Comptes Rendus Chimie*, 5(12): pp. 845-854, 2002.
- V. Correcher,., et al, "Effect of dopants in the luminescent properties of synthetic quartz for dosimetric purposes". *Journal of Materials Processing Technology*, 143-144: pp. 871-874, 2003.
- S.O Souza, G.M. Ferraz, and S. Watanabe, "Effects of Mn and Fe impurities on the TL and EPR properties of artificial spodumene polycrystals under irradiation" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 218: pp. 259-263. 2004.
- P. Riello, et al., "Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system of interest for their transparency properties". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288(1-3): pp. 127-139, 2001.
- G. Blasse, *Luminescent Materials*, New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- C.G. Paucar, J. Gaviria, K Castro, O Gutierrez, "Densificación y cambios estructurales durante la calcinación de geles de aluminosilicato de litio obtenidos por la ruta de los metal formiatos", in *2004, XIII Congreso Colombiano de Química, Cartagena de Indias - Colombia*.
- N.N. Ghosh, P. Pramanik, "Aqueous sol-gel synthesis of nanosized ceramic composite powders with metal-formate precursors". *Materials Science and Engineering: C*, 16(1-2): pp. 113-117, 2001.
- D, Segal, *Conventional routes to ceramics, Industrial applications of sol-gel processing and Sol-gel processing of metal-organic compounds*, in *Chemical synthesis of advanced ceramic materials*, London. D.o.C. Dr A. R. West, University of Aberdeen, Editor. 1991, pp. 20, 56-58.
- C. Furetta, *Handbook of Thermoluminescence*, World Scientific Publishing Company, Incorporated, 2003, p 422.
- C. M. Sunta, W.E.F.A, R N Kulkarni, T. M. Piters, and S. Watanabe, "General - order kinetics of thermoluminescence and its physical meaning". *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30, pp. 1234-1242, 1997.
- C. M. Sunta, W.E.F.A, R. N. Kulkarni, R. Chen and S. Watanabe, "Pre-exponential factor in general order kinetics of thermoluminescence and its influence on glow curves". *Radiation Protection Dosimetry*, 71(2): pp. 93-97, 1997.
- V. Correcher et al, "On the blue thermoluminescence emission of synthetic Li-rich aluminosilicates", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 562(1): pp. 456-460, 2006.
- A.L. Yusoff, R.P. Hugtenburg and D.A. Bradley, "Review of development of a silica-based thermoluminescence dosimeter". *Radiation Physics and Chemistry*, 74(6): pp. 459-481, 2005.
- Li, W. and S.H. Garofalini, "Molecular dynamics simulation of lithium diffusion in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses". *Solid State Ionics*, 166(3-4), pp. 365-373, 2004.
- R. Sprengard, et al, "On the interpretation of the experimental Raman spectrum of β -eucryptite LiAlSiO₄ from atomistic computer modeling". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274(1-3), pp. 264-270, 2000.