Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 43 (1970)
Heft: 1

Artikel: Änderung der Zerfallskonstante von 89Zr in BaTiO3
Autor: Gagneux, St. / Huber, P. / Leuenberger, H.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-114155

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Siehe Rechtliche Hinweise.

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. Voir Informations légales.

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. See Legal notice.

Download PDF: 11.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Änderung der Zerfallskonstante von ^{89}Zr in $BaTiO_3$

von **St. Gagneux, P. Huber, H. Leuenberger** und **P. Nyikos**

Physikalisches Institut der Universität Basel

(1. IX. 69)

Abstract. Ferroelectric bariumtitanate crystals were grown in a $BaCl_2$-flux in the presence of 1,2 mCi ^{89}Zr ($T_{1/2}$ = 78,4 h, 77,7% EC).

In this way the ^{89}Zr was quantitatively bound to the lattice-site of the Ti ions in the $BaTiO_3$ crystals where a high electric field acts. The change of the lattice configuration by variation of the temperature of $BaTiO_3$ influences the lifetime of ^{89}Zr. The relative change of the decay constant $\Delta\lambda/\lambda$ of the EC-process of ^{89}Zr is about $(8.0 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ and was shown by measuring the γ-activity of two samples at different temperatures with 7.6 × 7.6 cm NaI (Tl) scintillation counters. Two different methods to measure the change of the decay constant were demonstrated.

1. Einleitung

Im Jahre 1947 haben Segré [1] und Daudel [2] unabhängig voneinander erwähnt, dass bei radioaktiven Zerfällen mit Wechselwirkung zwischen Hüllenelektronen und Kern eine Beeinflussung der Zerfallskonstante durch Veränderung der chemischen Bindung des radioaktiven Isotopes zu erwarten wäre. Zwei radioaktive Zerfallsarten mit Beteiligung der Hüllenelektronen sind bekannt:

1) Elektroneneinfang des Kernes (EC) und
2) isomere Übergänge mit grossem Anteil interner Konversion.

Seit diesem Zeitpunkt sind mehrere Arbeiten mit experimentellem Nachweis derartiger Effekte veröffentlicht worden [3–18].

Die untersuchten Nuklide ^{7}Be [3–9], ^{99m}Tc [10–13], ^{235m}U [14, 15], ^{90m}Nb [16, 17] und ^{125m}Te [18] zerfallen alle nach den oben erwähnten Prozessen. Die λ-Veränderung dieser Nuklide wurde durch Beeinflussung der Elektronenstruktur mit Hilfe chemischer Bindungen induziert, nur im Falle von ^{99m}Tc wurden Untersuchungen im supraleitenden Zustand und unter Einfluss von hohem statischem Druck durchgeführt.

Die Messwerte all dieser Experimente zeigen relative Veränderungen der Zerfallskonstanten $\Delta\lambda/\lambda$ in der Grössenordnung von 10^{-4} bis 10^{-3}. Der grösste bis heute gemessene Wert für $\Delta\lambda/\lambda$ von $(3{,}6 \pm 0{,}4)\%$ ist von Cooper et al. [16, 17] beim Vergleich von metallischem ^{90m}Nb mit K_2NbF_7 gefunden worden. Weirauch et al. [19] haben diese Messung wiederholt, konnten jedoch keinen Effekt feststellen, der ihre Messgenauigkeit von 1% überschritt.

Die Zielsetzung unserer Arbeit war, den Einfluss elektrischer Felder auf EC-Prozesse zu untersuchen. Das Auftreten sehr hoher elektrischer Feldstärken an gewissen Gitterstellen ferroelektrischer Kristalle schien uns für solche Experimente geeignet. Die Tatsache, dass durch blosse Erwärmung des Kristalls über dessen Curietemperatur T_C diese elektrischen Felder verschwinden, sollte den Nachweis einer möglichen Halbwertszeitveränderung erleichtern.

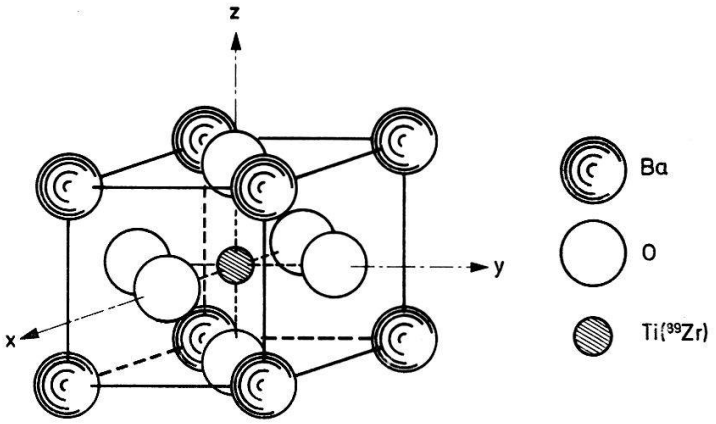
Bei der Wahl des radioaktiven Nuklids und des Ferroelektrikums mussten folgende einschränkende Bedingungen gestellt werden:

a) Radioaktives Nuklid mit Elektroneneinfang oder isomerem Zerfall mit grossem Konversionskoeffizienten,
b) Halbwertszeit zwischen 5 Stunden und 20 Tagen,
c) gut messbare Begleitstrahlung,
d) Einbaumöglichkeit des Nuklids in das Kristallgitter des Ferroelektrikums,
e) geeignete Curietemperatur.

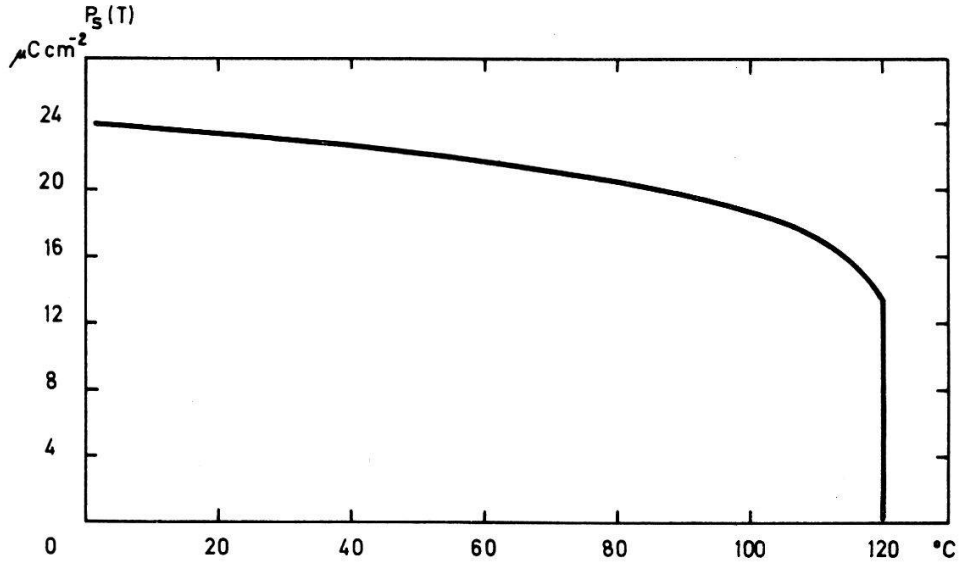
Diese Forderungen erfüllt das Nuklid ^{89}Zr (77,7% EC, 100% 0,9 MeV γ-Strahlung, $T_{1/2}$ = 78,4 h) und das Ferroelektrikum Bariumtitanat (T_C = 120 °C).

2. Das Bariumtitanat

$BaTiO_3$ kristallisiert nach dem Perowskitgitter (Fig. 1). Bei Temperaturen über T_C ist das Gitter kubisch und es tritt keine spontane Polarisation P_S auf. Im Temperaturbereich von + 4 °C bis 120 °C ist das Gitter tetragonal deformiert, so dass die Gitterabstände in der z-Achse nicht mehr symmetrisch sind. Die O-Ti-Abstände, die hier besonders interessieren, betragen 2,17 Å bzw. 1,86 Å [20 und 21]. Diese Deformation hat eine spontane Polarisation in z-Richtung zur Folge, welche sich mit der dielektrischen Hysterese leicht nachweisen lässt.



Figur 1
Perowskitgitter von $BaTiO_3$ in der kubischen Phase. Die Gitterkonstante beträgt 4 Å.



Figur 2
Spontane Polarisation in Funktion der Temperatur für tetragonales $BaTiO_3$ (nach [22]).

Im spontan polarisierten Zustand sind die Ionen des Kristalls starken elektrischen Feldern ausgesetzt. Känzig [23] hat diese Feldstärken auf Grund eines Punktdipolmodells und für den reinen Ionenkristall berechnet. Unter der Annahme einer spontanen Polarisation von 26 $\mu C/cm^2$ [24] ergibt sich für das Ti-Ion eine Feldstärke von $4{,}3 \cdot 10^8$ V/cm, bzw. $0{,}96 \cdot 10^8$ V/cm.

3. Die ^{89}Zr-Quelle

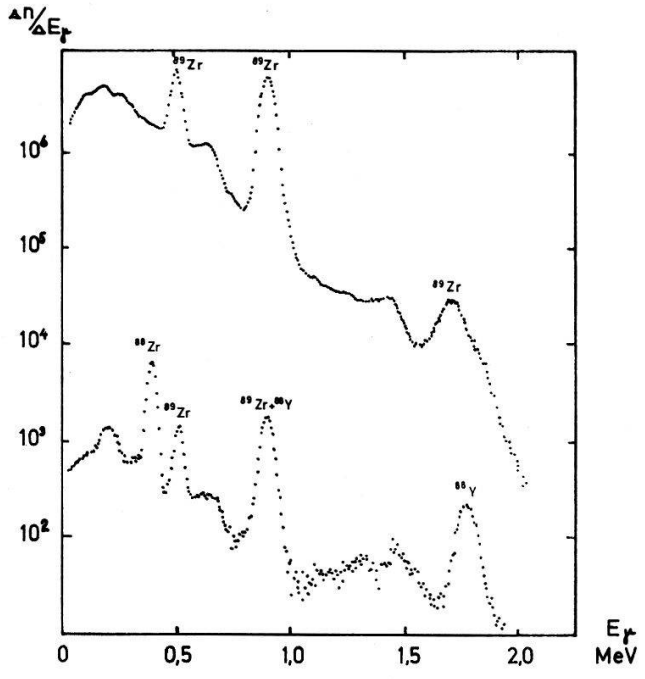
^{89}Zr wurde am Zyklotron des Kernforschungszentrums Karlsruhe[1]) durch die Reaktion $^{89}Y(d, 2n)^{89}Zr$ gewonnen. Als Targetmaterial dienten 59 mg Y_2O_3, welchem 10% KCl beigemischt wurden, um das nachträgliche Auflösen des bestrahlten Targets zu erleichtern. Als Deuteronenenergie wurden 18 MeV gewählt. Die Bestrahlungsdauer betrug 2,8 h bei einem Strahlstrom von 0,6 μA.

Das bestrahlte Target wurde in 12 n HCl unter Zugabe von 50 μg Zr-Träger aufgelöst. Durch Elution im Ionenaustauscher konnte das Zirkonium von Yttrium getrennt werden.

Die so präparierte ^{89}Zr-Quelle wies eine Aktivität von ca. 1,2 mCi auf und lag als $ZrOCl_2$-Lösung in 6 n HCl vor.

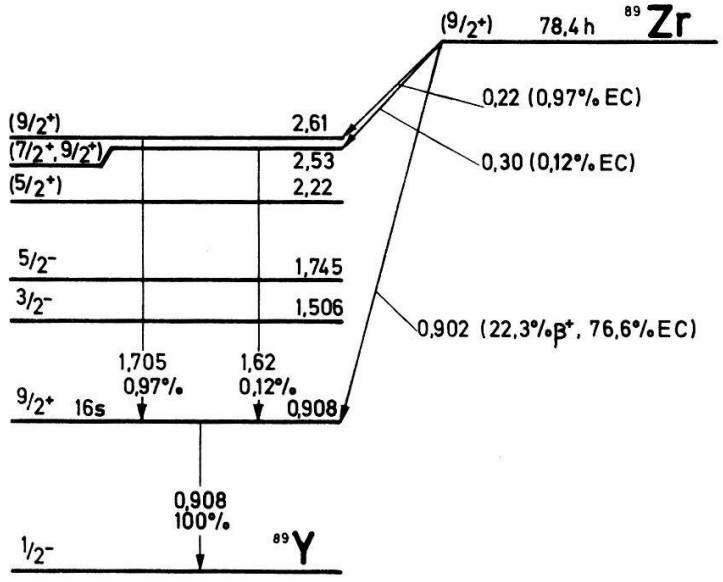
Das γ-Spektrum (Fig. 3) solcher Quellen wurde 7 Tage und 47 Tage nach der Produktion aufgenommen. Die Übereinstimmung mit dem ^{89}Zr-Spektrum von van Patter et al. [25] ist sehr gut. Beim γ-Spektrum nach 47 Tagen ist die γ-Linie von ^{88}Zr (0,39 MeV; 85 d), welches durch die $^{89}Y(d, 3n)^{88}Zr$-Reaktion erzeugt wurde, zu erkennen. ^{88}Zr zerfällt in ^{88}Y (0,91 MeV, 1,8 MeV; 104 d). Diese γ-Linien sind im Spektrum nach 47 Tagen ebenfalls sichtbar.

Die relative ^{88}Zr-Aktivität zum Zeitpunkt des Bestrahlungsendes berechnet sich zu 0,05%.



Figur 3
γ-Spektrum einer ^{89}Zr-Quelle, aufgenommen mit einem 3″ × 3″ NaJ(Tl)-Szintillator, 7 Tage (oben) und 47 Tage (unten) nach der chemischen Trennung vom Targetmaterial. Im unteren Spektrum sind die γ-Linien von ^{88}Zr (0,39 MeV) und ^{88}Y (0,91 MeV, 1,8 MeV) zu erkennen.

[1]) An dieser Stelle seien die Bemühungen und kostenlosen Lieferungen der ^{89}Zr-Quellen durch Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert vom Kernforschungszentrum Karlsruhe bestens verdankt.



Figur 4
Zerfallsschema von ^{89}Zr nach [25].

4. Der Einbau von ^{89}Zr in das $BaTiO_3$

$BaZrO_3$ kristallisiert wie $BaTiO_3$ nach dem Perowskitgitter. $BaZrO_3$ ist jedoch nicht ferroelektrisch. Mischkristalle aus $BaTi(Zr)O_3$ zeigen bis zu 30 Mol% Zr-Gehalt ferroelektrisches Verhalten. Die Umwandlungstemperaturen werden durch den Zr-Gehalt stark beeinflusst.

In unserem Fall ist jedoch der Zr-Gehalt derart klein (50 μg), dass keine messbare Veränderung von T_C zu erwarten ist.

Zur Herstellung der ferroelektrischen Quellen wurden zwei Wege beschritten:

a) Sinterung

10 ml HCl mit der gelösten ^{89}Zr-Aktivität wurden mit 1,6 g $BaTiO_3$-Pulver von 0,5 μ Korngrösse vermischt[2]). Nach einigen Minuten neutralisierten wir die Lösung mittels NH_4OH, filtrierten das Pulver ab und wuschen anschliessend das Filtrat mehrmals mit H_2O, um es vollständig von NH_4Cl zu befreien. Mehr als 99% der ^{89}Zr-Aktivität konnten auf diese Weise homogen durch das $BaTiO_3$-Pulver adsorbiert werden. Nachher wurde dieses Pulver getrocknet und zu zwei gleich schweren Pillen von 1 cm Durchmesser mit einem Druck von ca. 6000 kp/cm^2 gepresst. Die Sinterung der Pillen erfolgte in einem ZrO_2-Tiegel während 2–3 Stunden bei Temperaturen zwischen 1350 °C und 1530 °C. Nach dem Brennen wiesen die Pillen eine lineare Schrumpfung von 10–12% auf, waren gelb bis braun und hatten eine Dichte von 4,4 bis 5,4 g/cm^3. Die Dielektrizitätskonstante schwankte von 600 bis 1500 (25 °C) und die spontane Polarisation zwischen 3 μC/cm^2 und 6 μC/cm^2, was recht gut mit den Literaturwerten übereinstimmt [26].

b) Zucht von $BaTiO_3$-Kristallen im Schmelzfluss

Die erfolgreichste Methode zur Erzeugung von $BaTiO_3$-Kristallen stammt von Remeika [27] und verwendet KF als Flussmittel. Bei der Herstellung von Mischkristallen mit Zr-Gehalt ist diese Methode jedoch nicht anwendbar, da die Zr-

[2]) Dieses «high purity» $BaTiO_3$-Pulver ist uns von der American Lead Comp. unentgeltlich geliefert worden.

Aktivität unter Bildung von ZrF_4 im Fluss bleiben würde. Aus diesem Grund benützten wir als Flussmittel $BaCl_2$, wie das von Blattner et al. [28] bereits 1947 vorgeschlagen wurde.

Die in HCl gelöste Zr-Aktivität wurde mit frisch gefälltem TiO_2 vermischt, neutralisiert und gewaschen. So konnten wiederum etwa 99% der ^{89}Zr-Aktivität adsorbiert werden. Anschliessend wurde eine $BaCl_2$, $BaCO_3$, TiO_2-Mischung im molaren Verhältnis 1:1,4:1 eingewogen und in einem Al_2O_3-Tiegel mit Deckel auf 1450 °C erwärmt und langsam (ca. 80 °C/h) bis auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die zurückgebliebene Kruste am Boden des Tiegels konnte mit verdünnter Essigsäure aufgelöst werden, worauf sich die $BaTiO_3$-Kristalle leicht abfiltrieren liessen. Das Filtrat war praktisch inaktiv. Die Kristallgrösse lag zwischen 1/10 mm und 3 mm Kantenlänge. Fast alle Kristalle waren stark verzwillingt. Die Ausbeute betrug etwa 95%.

5. Messmethode

Die Halbwertszeitveränderung wird durch die Messung des γ-Aktivitätsverhältnisses zweier Quellen, die in ferroelektrische Substanzen eingebaut sind, ermittelt. Dieses Aktivitätsverhältnis $Q(t)$ wird durch aufeinanderfolgendes Messen der γ-Aktivitäten, mit einer Einzelmessdauer von Δt, bestimmt. $Q(t)$ kann folgendermassen dargestellt werden:

a) Quelle 1 und Quelle 2 haben die gleiche Zerfallskonstante λ. Die Anzahl aktiver Kerne sei N_1 bzw. N_2 und es sei $\lambda\,\Delta t \ll 1$

$$Q(t) = \frac{\lambda\, N_{01}\, e^{-\lambda t}\, \Delta t}{\lambda\, N_{02}\, e^{-\lambda(t+\Delta t)}\, \Delta t} = \frac{N_{01}}{N_{02}}\, e^{\lambda \Delta t}.$$

Q ist zeitlich konstant, da alle zeitabhängigen Grössen herausfallen.

b) Die Zerfallskonstante der Quelle 1 sei nun um $\Delta\lambda$ kleiner als diejenige von Quelle 2

$$Q'(t) = \frac{(\lambda - \Delta\lambda)\, N_{01}\, e^{-(\lambda-\Delta\lambda)t}\, \Delta t}{\lambda\, N_{02}\, e^{-\lambda(t+\Delta t)}\, \Delta t} = \frac{N_{01}}{N_{02}}\, e^{\lambda \Delta t}\, e^{\Delta\lambda t}\left(1 - \frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)$$

$$= Q\, e^{\Delta\lambda t}\left(1 - \frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right).$$

Da $\Delta\lambda\, t \ll 1$ ist, folgt:

$$Q'(t) = Q\,(1 + \Delta\lambda\, t)\left(1 - \frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right).$$

Durch die Änderung der Zerfallskonstanten um $\Delta\lambda$ wird die Funktion Q mit zwei Faktoren multipliziert. Beide Faktoren erlauben unabhängig voneinander eine Bestimmung von $\Delta\lambda/\lambda$ [3]).

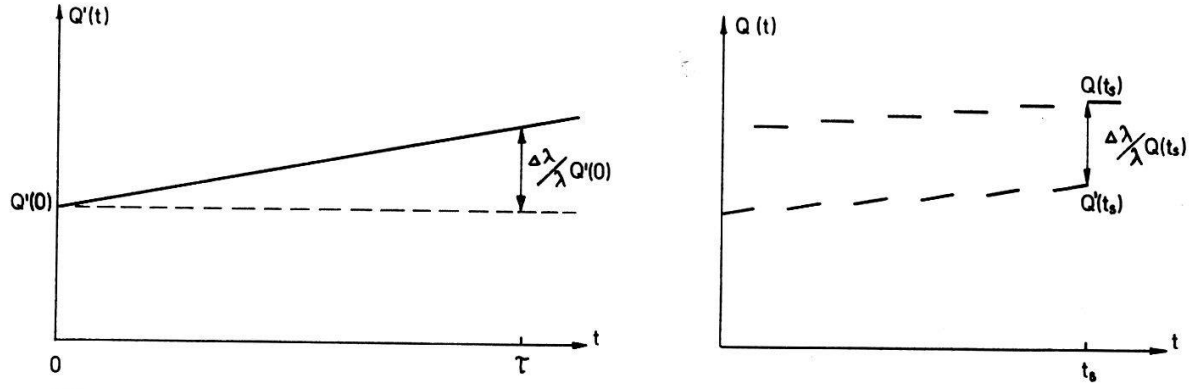
[3]) Wir möchten Herrn Prof. Dr. Morris L. Perlmann, Brookhaven National Laboratory, für seine nützlichen Hinweise danken.

$(1 + \Delta\lambda\, t)$ macht $Q'(t)$ zeitabhängig d.h. $Q'(t)$ wächst linear mit t an. Nach der mittleren Lebensdauer $\tau = 1/\lambda$ beträgt der Zuwachs $\Delta\lambda/\lambda\, Q'(0)$ (Fig. 5).

Wird im Zeitpunkt t_s der Einfluss, der $\Delta\lambda$ hervorruft, abgeschaltet, so wird Q' um den Betrag $\Delta\lambda/\lambda\, Q(t_s)$ vergrössert, da der Summand $-\Delta\lambda/\lambda$ im letzten Faktor wegfällt. Der Faktor $(1 + \Delta\lambda\, t)$ bleibt von diesem Zeitpunkt an konstant auf dem Wert $(1 + \Delta\lambda\, t_s)$. Messtechnisch ist es sinnvoll, diesen Sprung periodisch durch Ein- und Ausschalten von $\Delta\lambda$ zu erzeugen (Fig. 5) und dann die Differenz der Mittelwerte $\overline{Q}$ und $\overline{Q}'$ zu bilden. Es ist:

$$\frac{\overline{Q} - \overline{Q}'}{\overline{Q}} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}.$$

Die $\Delta\lambda$-Sprungmethode kann auch bei Nukliden mit sehr grosser Halbwertszeit angewandt werden, wo die Steigungsmethode wegen zu langer Messdauer nicht möglich ist.

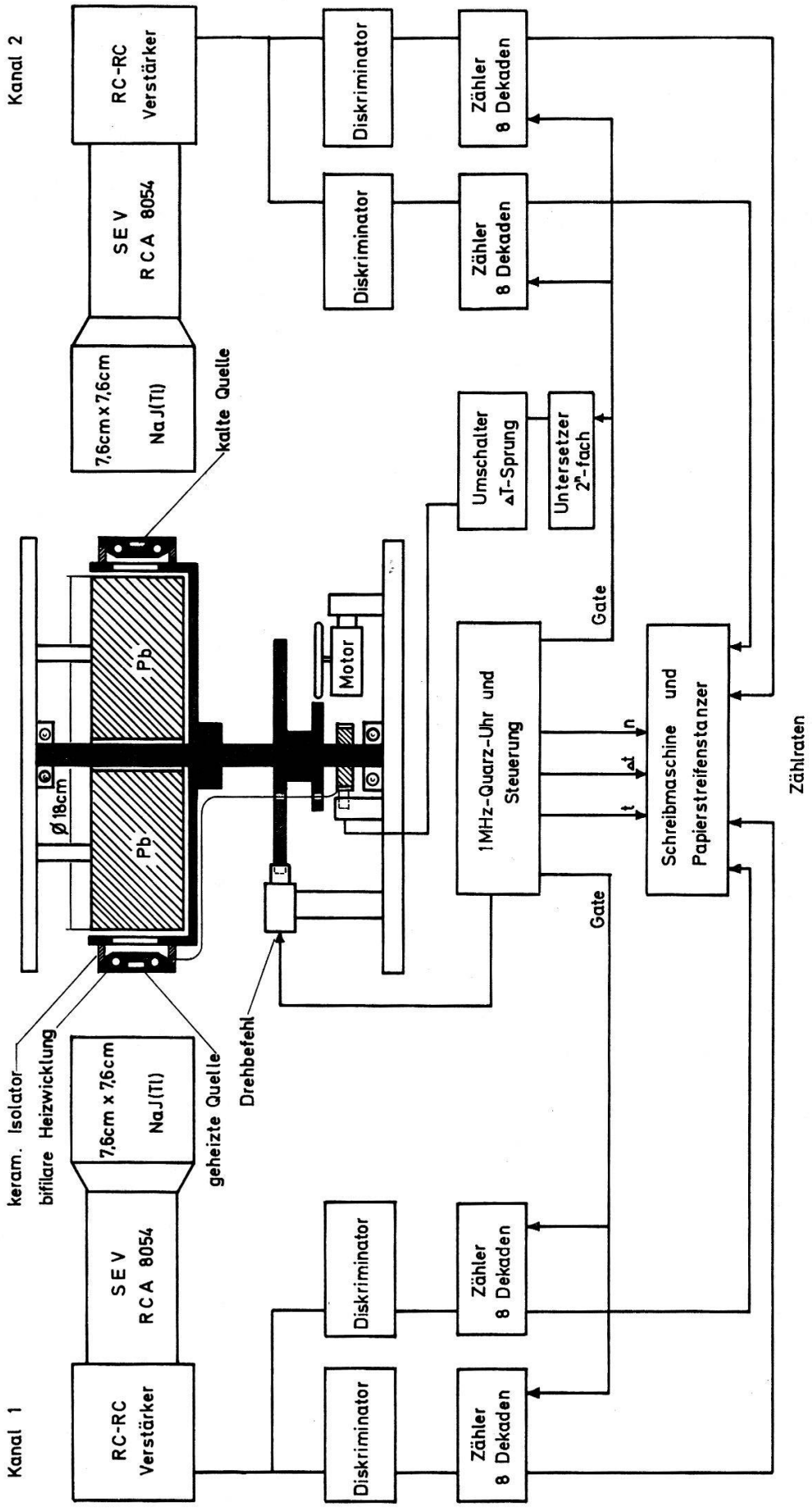


Figur 5
Zeitlicher Verlauf des Quotienten $Q'(t)$ und Bestimmung von $\Delta\lambda/\lambda$ für die Steigungs- und $\Delta\lambda$-Sprungmethoden.

Zerfällt ein radioaktives Nuklid durch verschiedene, sich konkurrenzierende Prozesse, so kann die $\Delta\lambda$-Sprungmethode andere Werte für $\Delta\lambda/\lambda$ liefern als die Steigungsmethode. Zerfällt zum Beispiel ein Nuklid durch EC und β^+ und wird nur die β^+-Vernichtungsstrahlung gemessen, erzeugt die Veränderung von λ durch die Beeinflussung des EC-Zerfalls wohl eine Steigung von $\Delta\lambda_{EC}\, Q$. Die $\Delta\lambda$-Sprungmethode hingegen wird keine λ-Veränderung erkennen lassen, da die gemessene β^+-Vernichtungsstrahlung beim Wegfallen oder Auftreten von $\Delta\lambda_{EC}$ keine Unstetigkeit zeigt. Sind verschiedene Strahlungen als Kaskade vorhanden, so treten immer Steigung und $\Delta\lambda$-Sprung in gleichem Masse auf.

6. Messapparatur

Die folgende Figur zeigt das Prinzipschema der verwendeten Messanordnung. Nach Ablauf der vorgegebenen Messdauer Δt werden alle Zähler gestoppt, der Zählerstand auf der Schreibmaschine registriert und auf Papierstreifen im ASCII-Code gestanzt. Gleichzeitig wird auch der Drehtisch mit den Quellen um 180° ge-



Figur 6
Quellenwechsler und Blockschema.

dreht. Hernach werden automatisch alle Zähler mit Ausnahme des Nummerators und des Zählers der laufenden Zeit auf Null gesetzt. Nach einer Pause von 10 s wird durch einen Start-Impuls eine weitere Messphase eingeleitet.

Drehmechanismus und Detektoren sind auf einem stabilen Tisch aufgestellt. Der Drehtisch ist ganz aus Stahl angefertigt und auf zwei Kugellagern gelagert. Die Messposition wird durch Einklinken eines Kugellagers in die Kerben der Drehscheibe gegeben. Der Synchronmotor wird nur während des Drehvorgangs eingekuppelt. Die Quellentemperatur lässt sich mittels Gas- oder elektrischer Heizung einstellen.

Auf die Reproduzierbarkeit der Quellenposition und den Einfluss der Heizung wird später eingegangen.

7. Messgenauigkeit

Die Messgenauigkeit hängt von folgenden Faktoren ab, deren Fehlerquellen sorgfältig untersucht werden müssen:

a) Statistischer Fehler ,
b) Zeitliche Änderung der Verstärkung ,
c) Totzeit und Untergrund ,
d) Einfluss von Störaktivität ,
e) Veränderung der Lage der Quellen .

a) Statistischer Fehler

Der relative statistische Fehler des Quotienten Q ist bei einer Zählrate von n_1 bzw. n_2 gleich:

$$\frac{\delta Q}{Q}(t) = \sqrt{\frac{1}{\int_{t-\Delta t}^{t} n_1(t)\,dt} + \frac{1}{\int_{t}^{t+\Delta t} n_2(t)\,dt}} .$$

In den folgenden Betrachtungen wird es sich mehrmals zeigen, dass es günstig ist, die beiden Quellen gleich stark zu wählen. Da $\Delta t \ll \tau$ ist, kann Q in diesem Zusammenhang gleich eins gesetzt werden. Der statistische Fehler des Quotienten Q wird somit

$$\frac{\delta Q}{Q}(t) = \sqrt{\frac{2}{n_0\,\tau\,(e^{-\lambda t} - e^{-\lambda(t+\Delta t)})}} .$$

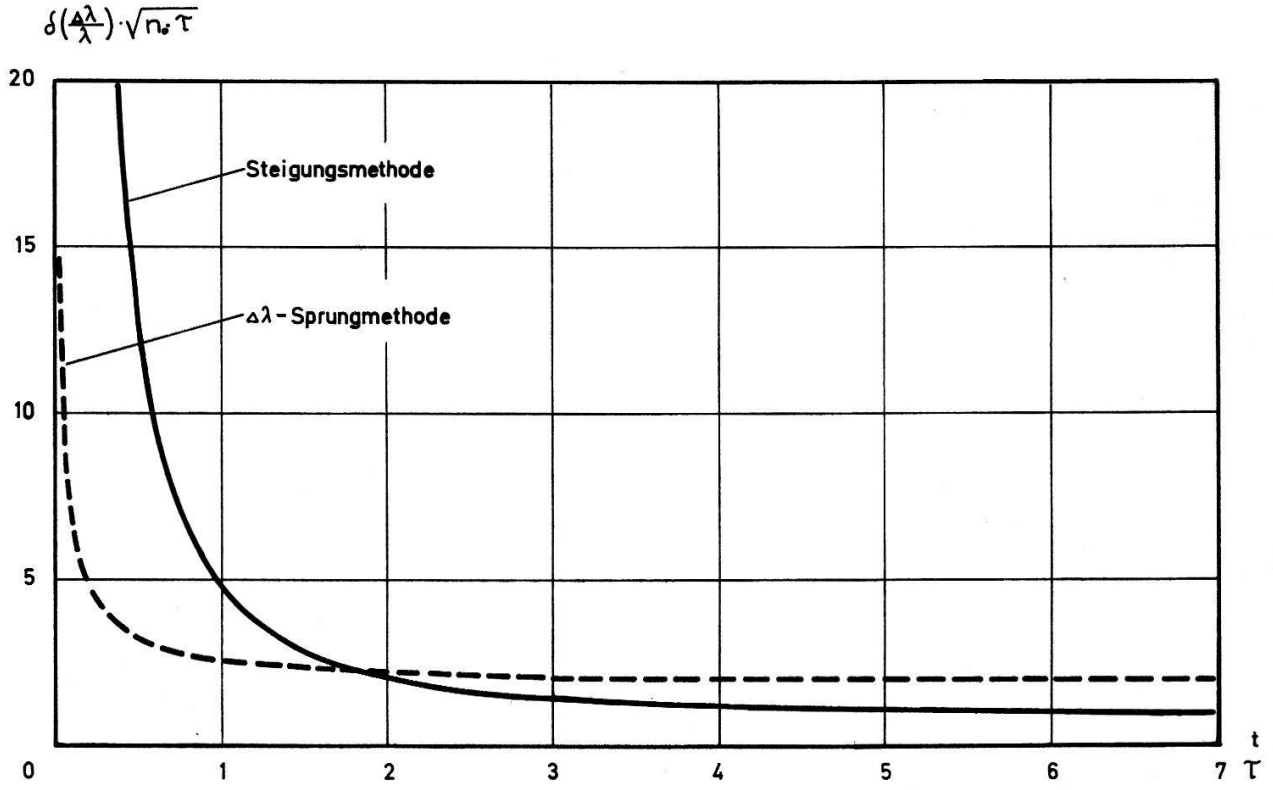
Dieser Fehler des einzelnen Quotienten wurde nur zur Berechnung des statistischen Fehlers von $\Delta\lambda/\lambda$ in Funktion der totalen Messdauer benützt. Dabei muss zwischen der in Kapitel 5 erwähnten $\Delta\lambda$-Sprung- und Steigungsmethode unterschieden werden.

Die $\Delta\lambda$-Sprungmethode liefert $\Delta\lambda/\lambda$ aus der Differenz der Q-Mittelwerte mit und ohne Einfluss auf λ. Dauert die Messung von t_0 bis t_e, so beträgt der statistische Fehler

$$\delta\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right) = \sqrt{\frac{4}{n_0\,\tau\,(e^{-\lambda t_0} - e^{-\lambda t_e})}} .$$

Der Betrag dieses Fehlers ist in Figur 8 in Funktion der totalen Messdauer dargestellt.

Zur Berechnung des Fehlers von $\Delta\lambda/\lambda$ nach der Steigungsmethode wurde die totale Messdauer in kleine Intervalle geteilt und der Fehler des Mittelwertes dieser Intervallmessungen berechnet. Die ausgezogene Kurve in Figur 7 zeigt den statistischen Fehler in Funktion der totalen Messdauer für diese Messmethode.



Figur 7
Statistischer Fehler von $\Delta\lambda/\lambda$ in Funktion der Messdauer. Ausgezogene Kurve auf Grund der Steigungs-, gestrichelte Kurve auf Grund der $\Delta\lambda$-Sprungmethode berechnet.

b) Zeitliche Änderung der Verstärkung

Elektronenvervielfacher ändern im allgemeinen ihre Verstärkung mit der Zeit, der Temperatur und der Zählrate. Die verwendeten RCA 8054, welche mit 7,6 × 7,6 cm NaJ(Tl)-Kristallen bestückt sind, sind sowohl zeitlich als auch in Bezug auf die Stossratenänderung sehr stabil. Die Verstärkungsänderung zwischen Stossraten von 1000/s und 200000/s beträgt für beide Kanäle weniger als 5%.

Die Impulshöhenveränderung mit der Zeit macht im Mittel etwa 2% pro Tag aus. Die Raumtemperatur ist auf 0,5 °C konstant gehalten. Der Einfluss auf die Zählrate n ist jedoch dank der tiefen Diskriminierung geringer.

Der Einfluss der Verstärkungsänderung auf das gemessene Aktivitätsverhältnis kann durch folgendes Auswertungsverfahren bedeutend verkleinert werden:

$$F(t) = \frac{n_1(t-\Delta t)+n_1(t+\Delta t)}{2\,n_2(t)}$$

$$F(t+\Delta t) = \frac{2\,n_1(t+\Delta t)}{n_2(t)+n_2(t+2\,\Delta t)}$$

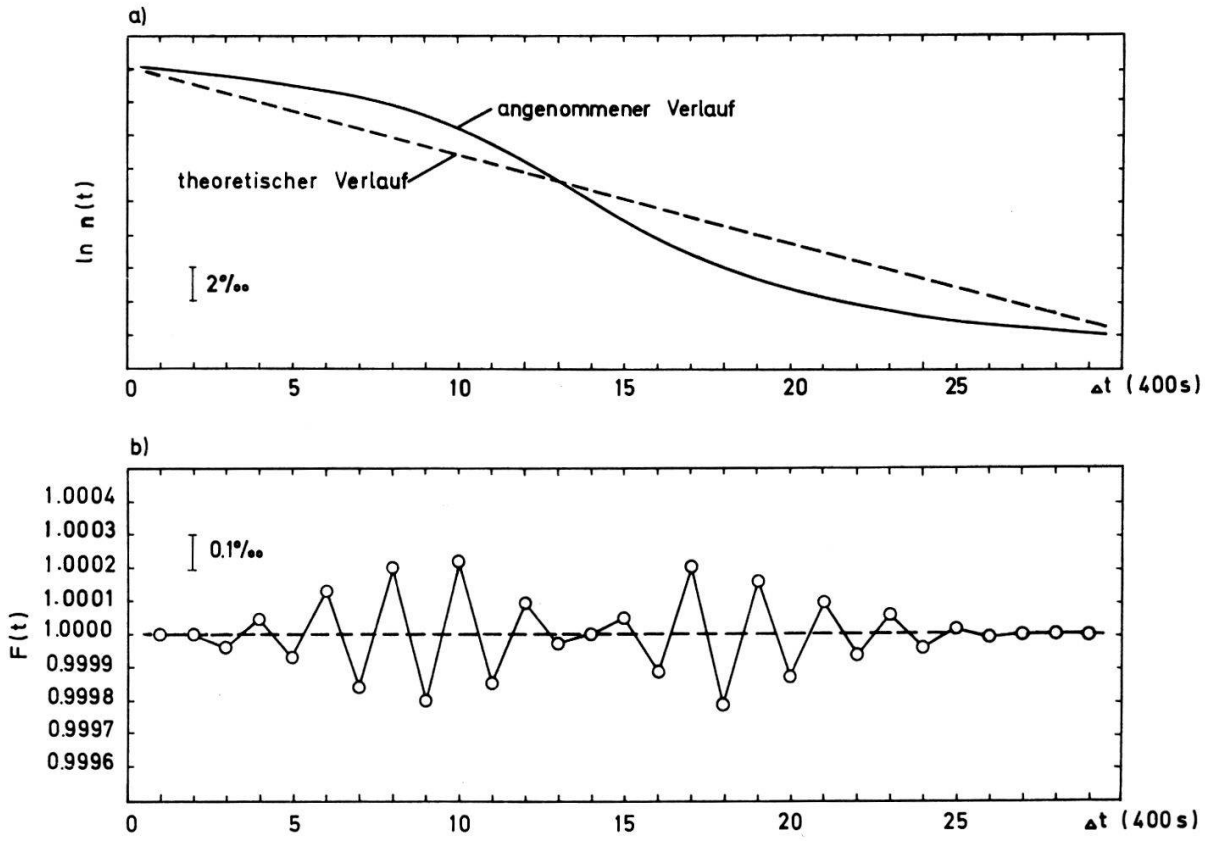
$$F(t+2\,\Delta t) = \frac{n_1(t+\Delta t)+n_1(t+3\,\Delta t)}{2\,n_2(t+2\,\Delta t)}.$$

Diese abwechselnde Mittelung hat zur Folge, dass die mittlere Messzeit des Zählers und des Nenners dieselbe wird, wodurch Zählratenänderungen kompensiert werden. Die explizite Berechnung dieses Quotienten liefert, wenn $(\lambda + \Delta\lambda)\,\Delta t \ll 1$ ist,

$$F(t) = \frac{N_{01}}{N_{02}}\, e^{\Delta\lambda t}\left(1 - \frac{\Delta\lambda}{1}\right),$$

was bis auf das Wegfallen des konstanten Gliedes $e^{\lambda\Delta t}$ exakt $Q'(t)$ ist.

Figur 8 zeigt das Verhalten von $F(t)$ mit und ohne Verstärkungsschwankungen.



Figur 8

Einwirkung der Zählratenveränderung auf die Funktion $F(t)$. a) Verlauf der Zählrate $n(t)$ mit und ohne Verstärkungsschwankungen, b) berechnete $F(t)$-Werte auf Grund des oben angenommenen Zählratenverlaufs.

Weiter muss beachtet werden, dass mit der Verstärkungsänderung die Diskriminatorenergie beeinflusst wird. Die γ-Spektren der Quellen können sich, vor allem bei tiefen Energien, infolge unterschiedlicher Streugeometrie unterscheiden. Deshalb wirkt sich eine Verschiebung der Diskriminatorenergie nicht für beide Quellen gleich aus, was eine Änderung von $F(t)$ zur Folge hat. Dies kann durch die Mittelung der genannten Funktion $F(t)$ nicht ausgeglichen werden. Es muss deshalb darauf geachtet werden, dass die Quellen derart befestigt werden, dass sie möglichst gleiche γ-Spektren aufweisen.

Zur Ermittlung und Berücksichtigung von Spektralunterschieden wird wie folgt vorgegangen:

Nach dem RC–RC-Verstärker wird der Zählkanal aufgetrennt und gleichzeitig mit zwei Diskriminatoren und Zählern gemessen (Fig. 6). Der Diskriminatorpegel eines Zählers wird nun variiert, so dass sich der Einfluss der Diskriminatoränderung auf die Funktion $F(t)$ beobachten lässt.

Zur Kontrolle des zeitlichen Verlaufs der Zählratenveränderung kann einerseits die Impulshöhe einer Photolinie von Zeit zu Zeit ausgemessen und anderseits laufend das Verhältnis $R(t)$ der Aktivität einer einzigen Quelle zur Zeit t und $t + 2\Delta t$ berechnet werden. Ist der zeitliche Verlauf der Zählrate exponentiell, d.h. ohne Verstärkungsänderung, so ist $R(t)$ konstant:

$$R_{1(2)}(t) = \frac{n_{1(2)}(t)}{n_{1(2)}\,(t + 2\,\Delta t)} = e^{\lambda_{1(2)}\,2\,\Delta t}.$$

Liegt nun eine zeitliche Verstärkungsänderung vor, so kann diese auf Grund der Abweichung von R vom theoretischen Wert berechnet werden, und die $F(t)$-Werte können entsprechend korrigiert werden.

c) Totzeit und Untergrund

Die Totzeit eines Zählkanals ist vor allem durch die Anstiegszeit des Lichtimpulses im NaJ(Tl)-Kristall gegeben. Diskriminator und Zähler haben lediglich eine Totzeit von 33 ns. Der RC–RC-Verstärker wird so eingestellt, dass einerseits die Impulsdauer minimal ist, und anderseits beim Überschwingen keine weiteren Impulse ausgelöst werden.

Da die Totzeit von der Form des Impulsspektrums und vom Diskriminatorpegel abhängig ist, wurde sie regelmässig mit der Zweiquellenmethode bestimmt. Die Werte liegen zwischen 220 ns und 280 ns.

Der Einfluss der Totzeit t_α auf $F(t)$ ist, wie die folgende Rechnung zeigt, klein, wenn die Quellen annähernd gleiche Zählraten aufweisen.

Die gemessenen Zählraten seien n_{g1} und n_{g2}, der gemessene Funktionswert wird somit $F_g = n_{g1}/n_{g2}$. Der auf Totzeit korrigierte Funktionswert ist:

$$F = \frac{n_{g1}\,(1 - n_{g2}\,t_\alpha)}{n_{g2}\,(1 - n_{g1}\,t_\alpha)}.$$

Wir bilden nun den Quotienten aus gemessener und korrigierter Funktion, um den Einfluss der Totzeit auf F zu betrachten:

$$\frac{F_g}{F} = \frac{1 - n_{g1}\,t_\alpha}{1 - n_{g2}\,t_\alpha}.$$

Man erkennt, dass die Totzeitkorrektur umso kleiner wird, je kleiner die Zählratendifferenz zwischen beiden Quellen ist.

Ganz analog kann die Korrektur des Untergrundes n_μ betrachtet werden:

$$\frac{F_g}{F} = \frac{(n_{g1} + n_\mu)\,n_{g2}}{(n_{g2} + n_\mu)\,n_{g1}} = \frac{1 + (n_\mu/n_{g1})}{1 + (n_\mu/n_{g2})}.$$

Auch hier erkennt man, dass die Korrektur klein wird, wenn beide Quellen gleiche Zählraten aufweisen. Eine zeitliche Veränderung des Untergrundes während der Messung hat unter dieser Bedingung geringen Einfluss auf die Funktion $F(t)$.

d) Einfluss einer Störaktivität

Ist das zu untersuchende Isotop nicht vollständig frei von Begleitaktivität, so ergibt sich ein Einfluss auf die Funktion $F(t)$. Wir bilden wiederum das Verhältnis der gemessenen Funktion mit einer Störaktivität $n_s e^{-\lambda_s t}$ zu $F(t)$ ohne Störaktivität. β sei das Zählratenverhältnis der Quellen ohne Störaktivität, α sei dasjenige durch die Störaktivität:

$$\frac{F_g(t)}{F(t)} = \frac{\beta\, n_0\, e^{-\lambda t}\,(1 + \Delta\lambda\, t) + \alpha\, n_s\, e^{-\lambda_s t}}{(n_0\, e^{-\lambda t} + n_s\, e^{\lambda_s t})\,\beta\,(1 + \Delta\lambda\, t)}.$$

Für $n_s \ll n_0$ folgt:

$$\frac{F_g(t)}{F(t)} = 1 + \frac{n_s\, e^{(\lambda - \lambda_s) t}}{n_0}\left(\frac{\alpha}{\beta\,(1 - \Delta\lambda\, t)} - 1\right).$$

Der Einfluss der Störaktivität wird klein, wenn $\alpha = \beta$ ist. Das zeitliche Verhalten der Störung in $F(t)$ ist durch den Faktor $e^{(\lambda - \lambda_s) t}$ gegeben.

Eine Art der Störaktivität betrifft die Streustrahlung von der dem Zähler abgewandten Quelle. Sie beträgt je nach Zählerabstand 0,05 bis 0,7% der Zählrate. Dieser Einfluss muss wie folgt korrigiert werden. ε sei der relative Anteil der Streustrahlung. Dann wird:

$$F_g = \frac{n_1 + \varepsilon\, n_2}{n_2 + \varepsilon\, n_1}.$$

Ist $\varepsilon \ll 1$ und $n_1 \approx n_2$, so wird das Verhältnis der gemessenen Funktion zu $F(t)$:

$$\frac{F_g}{F} = 1 + \varepsilon\left(\frac{1}{F} - 1\right).$$

Auch hier kann dieser Einfluss durch gleich starke Quellen eliminiert werden.

e) Geometrische Schwankungen

Die Reproduzierbarkeit der Quellenposition nach einer vollen Umdrehung des Drehtisches wurde mit einer Tastuhr, deren Genauigkeit $\pm$ 0,5 μ ist, gemessen. Die Quellenposition schwankte in Richtung des Elektronenvervielfachers immer um denselben Mittelwert und wich im Maximum 2 μ ab. In Drehrichtung machten die Differenzen am Quellenort 4 μ aus. Diese Positionsveränderungen haben auf die Messgenauigkeit keinen Einfluss, da die Empfindlichkeit von $F(t)$ je nach Zählerabstand nur $5 \cdot 10^{-6}$ /μ bis $3 \cdot 10^{-5}$ /μ beträgt und diese Unterschiede im Laufe der Messung ausgemittelt werden.

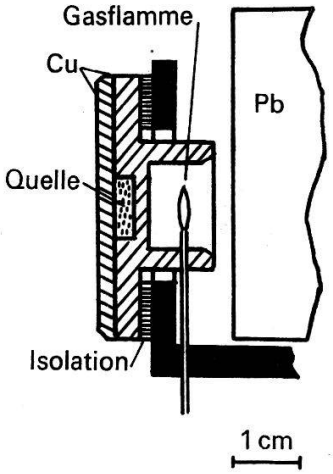
Wesentlich grösser sind die Lageveränderungen infolge der Wärmeausdehnung der Quellenhalter. Es wurden zwei verschiedene heizbare Halterungen verwendet:

1. Um störende Magnetfelder einer elektrischen Heizung vorerst zu umgehen, wurde ein mit Gas beheizter Quellenhalter konstruiert. Dieser besteht aus einem Cu-Träger von 4 cm Durchmesser. Die Quelle wird durch einen Deckel in die passende Öffnung gepresst und durch einen kleinen Gasbrenner geheizt (Fig. 9).

Die Flamme wurde so eingestellt, dass die Halterung auf 200 °C erhitzt wurde. Eine gewisse Wärmeübertragung auf den Dreharm liess sich trotz Isolation nicht vermeiden, was zur Folge hatte, dass sich die Quelle um 45 μ/100 °C gegen den NaJ-Kristall bewegte. Überdies dehnte sich der Quellenhalter radial um 64 μ/100 °C aus. Diese Positionsveränderungen haben auf die Ansprechwahrscheinlichkeit einen Einfluss. Die Bewegung in Richtung des Detektors hat eine doppelte Wirkung:

a) der Raumwinkel der direkten γ-Strahlung zum Detektor wird vergrössert, was eine Zunahme der Zählrate zur Folge hat.

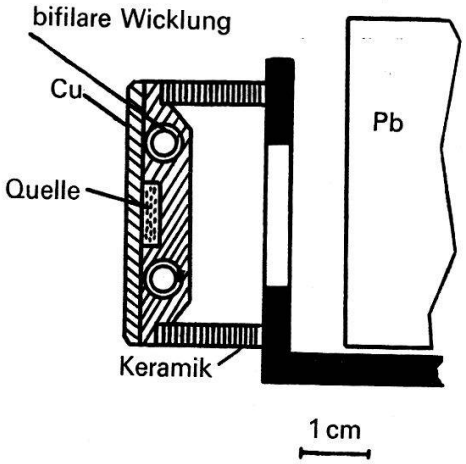
b) der Raumwinkel für die Strahlung, die an der Bleiabschirmung rückgestreut wird, wird kleiner, was eine Abnahme der Zählrate bewirkt.



Figur 9
Quellenträger mit Gasbrenner.

Ob die totale Änderung der Zählrate positiv oder negativ ausfällt, hängt von dem Distanzverhältnis Quelle–NaJ-Kristall oder Quelle–Bleiabschirmung ab. Durch Erhöhung der Diskriminatorenergie über die Energie der Streustrahlung lässt sich der Einfluss der Ausdehnung gegen den NaJ-Kristall allein beobachten.

2. Elektrisch beheizter Quellenhalter. Hier musste besonders auf die Wirkung von magnetischen Störfeldern geachtet werden. Die Zuleitung wurde deshalb koaxial ausgeführt und die Heizwicklung bifilar gewickelt. Ein Einfluss des Heizstromes auf die Zählrate konnte bei einer statistischen Genauigkeit von $2 \cdot 10^{-5}$ nicht festgestellt werden (Fig. 10).



Figur 10
Quellenträger mit elektrischer Heizung.

Die Wärmeausdehnung dieser Anordnung betrug in Richtung SEV dank der gut lokalisierten Wärmequelle und keramischen Isolatoren nur 15 μ/100 °C. Die radiale Ausdehnung mass wie beim gasbeheizten Halter 64 μ/100 °C.

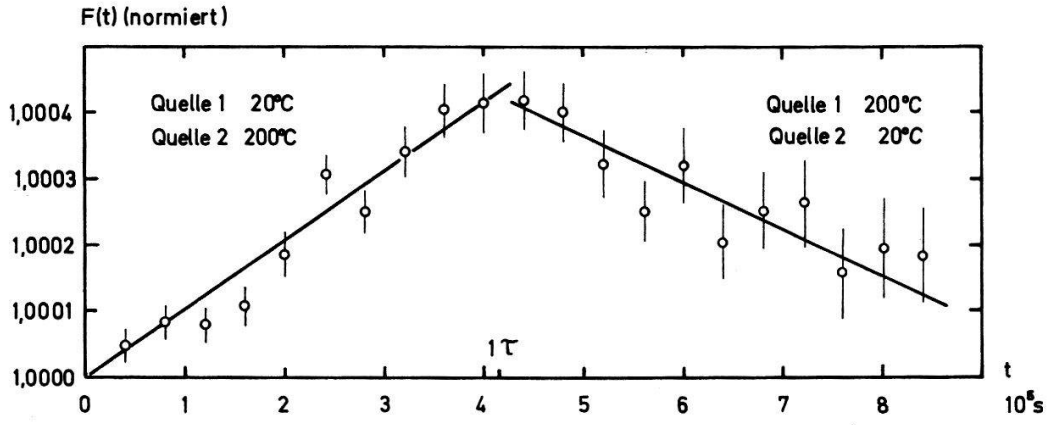
Der Einfluss der Wärmeausdehnung ist für die Steigungsmethode ohne Bedeutung, da die Temperatur immer gleich bleibt. Bei der Methode des $\Delta\lambda$-Sprunges bewirkt sie je nach den benützten Temperatursprüngen Unsicherheiten für $\Delta\lambda/\lambda$ bis zu $1 \cdot 10^{-4}$.

8. Messungen

Messungen wurden einerseits an Keramik-Quellen und anderseits an im Schmelzfluss gezüchteten $BaTiO_3$-Kristallen durchgeführt.

a) ^{89}Zr in keramischem $BaTiO_3$

Die benutzten $BaTiO_3$-Quellen in Form von Pillen (1 cm $\times$ 0,3 cm) wurden nach dem im Abschnitt 4 a) beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Sinterung erfolgte bei einer Temperatur von (1470 $\pm$ 40) °C und dauerte 45 Minuten. Die Abkühlungszeit betrug etwa 2 Stunden. Beide Pillen waren hellgelb und sehr spröde, zeigten eine dielektrische Hysterese und wiesen eine Dichte von 4,5 g/cm^3 auf. Figur 11 zeigt die mit Hilfe der Steigungsmethode gemessenen $F(t)$-Werte [29]. Im ersten Zeitabschnitt 0 bis $4{,}2 \times 10^5$ s wurde Quelle 2 und im zweiten Intervall 4,2 bis $8{,}5 \times 10^5$ s Quelle 1 auf 200 °C erwärmt, während die ungeheizte Quelle eine Temperatur von 20 °C hatte. Es wurden die mit Gasflamme erwärmten Quellenhalter verwendet. Jeder Punkt in Figur 11 wurde aus 96 Messwerten gemittelt, welche einzeln auf Totzeit und Untergrund korrigiert worden sind.



Figur 11

$F(t)$-Werte in Funktion der Zeit (Steigungsmethode). Im ersten Zeitintervall ist Quelle 2, im zweiten Quelle 1 auf 200 °C gehalten.

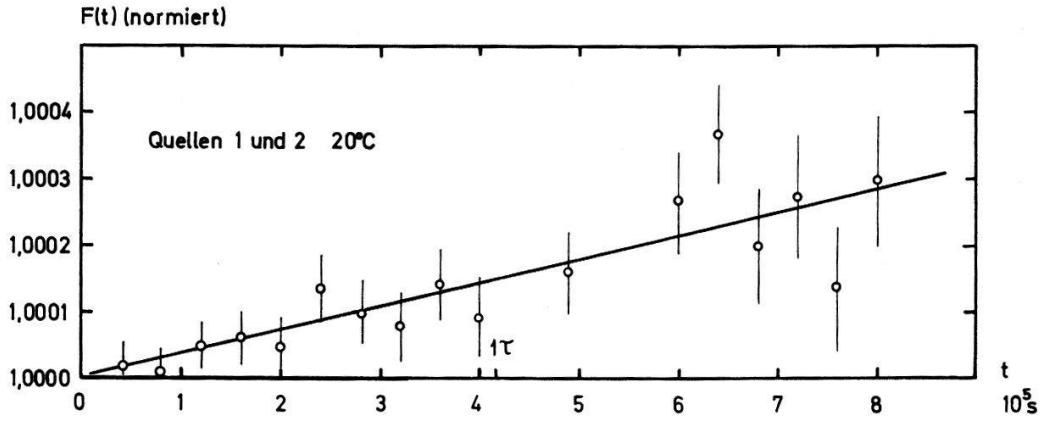
Im ersten Zeitintervall bewirkt die Polarisation von Quelle 1 die Änderung von λ. Auf Grund der Steigung ergibt sich:

$$\frac{\lambda_2(BaTi(^{89}Zr)O_3,\ 200\,°C) - \lambda_1(BaTi(^{89}Zr)O_3,\ 20\,°C)}{\lambda(^{89}Zr)} = (4{,}3 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-4}\,.$$

Im zweiten Intervall ist die Polarisation von Quelle 2 für die Veränderung von $\Delta\lambda$ massgebend. Die relative Veränderung von λ dieser Quelle ist:

$$\frac{\lambda_2(BaTi(^{89}Zr)O_3,\ 20\,°C) - \lambda_1(BaTi(^{89}Zr)O_3,\ 200\,°C)}{\lambda(^{89}Zr)} = -\ (3{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-4}\,.$$

Die beiden gemessenen relativen Änderungen von λ sind etwas unterschiedlich, was durch ungleichen ^{89}Zr-Einbau im $BaTiO_3$-Gitter der beiden Quellen erklärt werden kann. Diese Annahme wurde durch die $F(t)$-Messung mit beiden Quellen im spontan polarisierten Zustand bestätigt (Fig. 12).



Figur 12
$F(t)$-Werte, wobei die Quellen 1 und 2 im spontan polarisierten Zustand sind.

Aus dieser Messung ergibt sich $\Delta\lambda/\lambda$:

$$\frac{\lambda_2(BaTi(^{89}Zr)O_3,\ 20\,°C) - \lambda_1(BaTi(^{89}Zr)O_3,\ 20\,°C)}{\lambda(^{89}Zr)} = (1{,}4 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-4}\,,$$

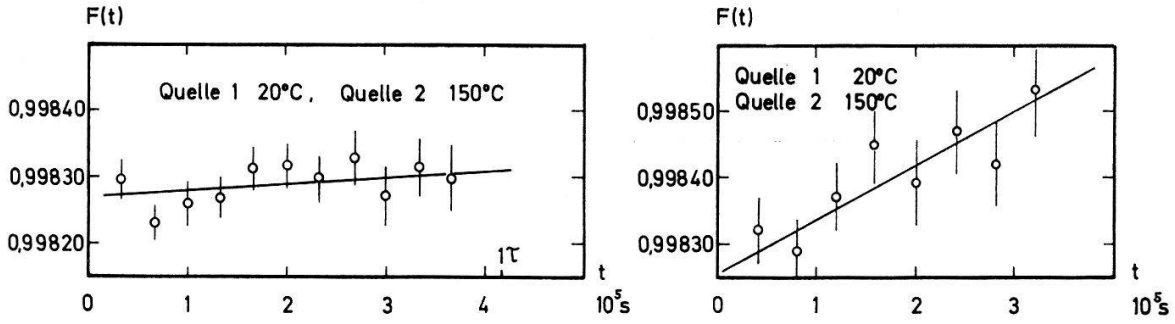
was genau der Differenz der ersten zwei Messungen entspricht.

Beim Wechseln der Temperatur der beiden Quellen ist nach Abschnitt 5 ein positiver Sprung von $F(t)$ zu erwarten. Die Grösse dieses Sprungs entspricht wegen der β^+-Vernichtungsstrahlung, die bei einer Diskriminierung von 50 keV etwa 45% der 0,9 MeV-γ-Strahlung ausmacht, nicht der Summe

$$\frac{\Delta\lambda_1}{\lambda} + \frac{\Delta\lambda_2}{\lambda}\,,\ \text{sondern}\ \frac{1}{1{,}45}\left(\frac{\Delta\lambda_1}{\lambda} + \frac{\Delta\lambda_2}{\lambda}\right) = +\,5 \cdot 10^{-4}\,.$$

Diese zu erwartende $F(t)$-Änderung ist vollständig durch die im Abschnitt 7e) besprochene γ-Streuänderung infolge der Wärmeausdehnung verdeckt. Bei weiteren Messungen wurde dieser Temperatureffekt korrigiert. Eine Bestimmung des Temperaturverhaltens der Anordnung mit Hilfe von zwei ^{60}Co-Quellen ergab bei gleicher Geometrie und gleichem Erwärmungswechsel ein $\Delta F(t)$ von $-\ 5{,}6 \cdot 10^{-4}$. Abgesehen von kleineren Unterschieden in der Streuung als Folge der verschiedenen γ-Spektren von ^{89}Zr und ^{60}Co wird der erwartete $F(t)$-Sprung durch das Temperaturverhalten praktisch kompensiert.

b) Die zweite Messung wurde zur Untersuchung der Sprungstelle in Funktion der Temperatur geplant. Um die Temperatur besser regulieren zu können, wurden nun die Quellenhalter mit elektrischer Heizung verwendet. Der Einfluss der Wärmeausdehnung auf die Funktion F ist auf Grund der Distanzänderung: Quelle–SEV berechnet worden. Er betrug $(4{,}8 \pm 0{,}7) \cdot 10^{-4}/100\,°C$. Um den ^{89}Zr-Einbau in der $BaTiO_3$-Keramik zu prüfen, wurde zuerst eine Messung nach der Steigungsmethode durchgeführt.



Figur 13

Messung nach der Steigungsmethode, links: Keramikquellen bei 1420 °C gesintert, rechts: Quellen bei 1520 °C nachgesintert.

Der linke Teil von Figur 13 zeigt die $F(t)$-Werte nach einer ersten Sinterung von 3 Stunden bei 1420 °C. Da praktisch kein $\Delta\lambda/\lambda$ festzustellen war, wurden die Quellen nochmals 1,5 Stunden bei 1520 °C gesintert. Figur 13 rechts zeigt die $F(t)$-Werte nach dieser Sinterung. Die Steigung entspricht einem $\Delta\lambda/\lambda$ von:

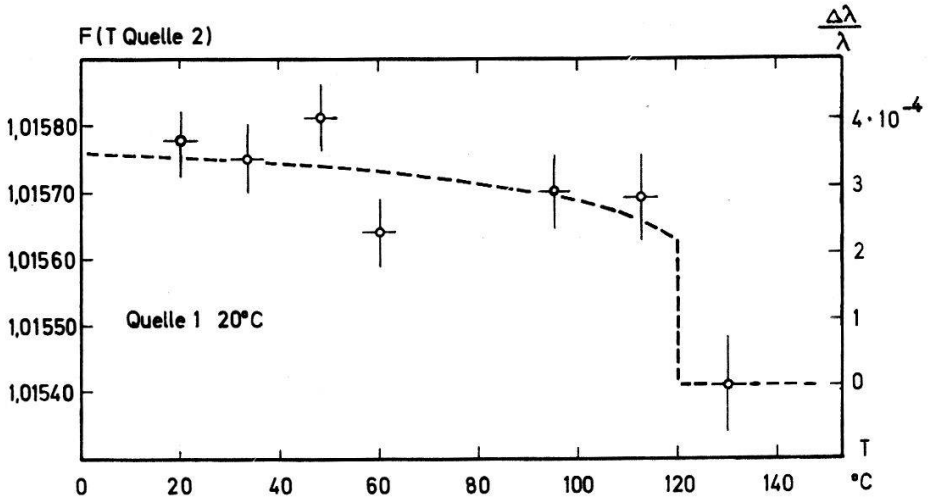
$$\frac{\lambda(BaTi(^{89}Zr)O_3,\ 150\,°C) - \lambda(BaTi(^{89}Zr)O_3,\ 20°C)}{\lambda(^{89}Zr)} = (3{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-4}\,.$$

Für die Messung mit der Sprungmethode wurde die Diskriminierung bei 600 keV eingestellt, um die β^+-Vernichtungsstrahlung nicht zu detektieren. Dadurch wurde die Zählrate auf den vierten Teil reduziert.

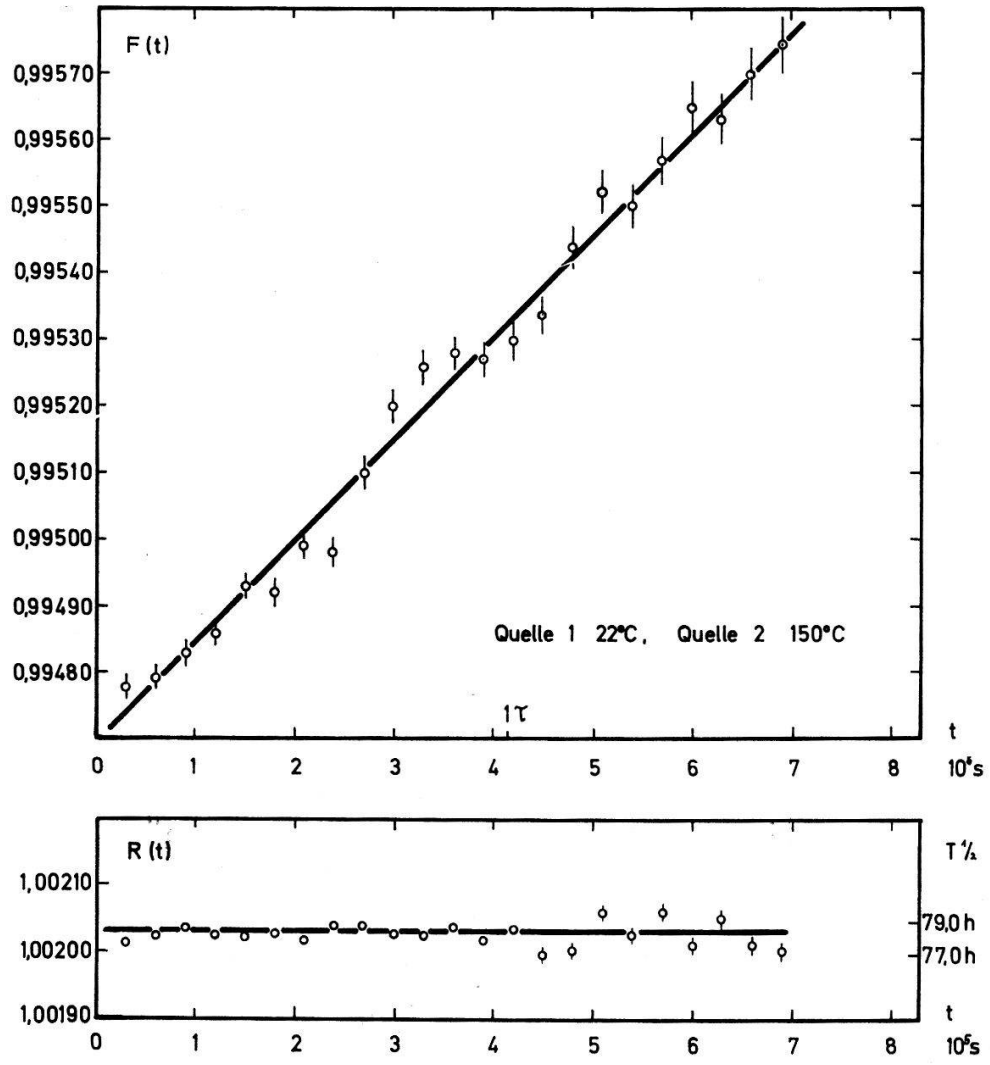
Figur 14 zeigt die auf Wärmeausdehnung korrigierten F-Werte der Sprungmethode. Die relative Veränderung der F-Werte zwischen zwei Temperaturen liefert direkt den $\Delta\lambda/\lambda$-Wert. Die gestrichelte Kurve in Figur 14 gibt den Temperaturverlauf der spontanen Polarisation von $BaTiO_3$ wieder. Die Lage der F-Werte um diese Kurve lassen die Annahme zu, dass sich $\Delta\lambda/\lambda$ proportional zu P_s verhält. Die relative λ-Änderung zwischen dem kubischen Zustand (130 °C) und Zimmertemperatur (20 °C) beträgt: $\Delta\lambda/\lambda = (3{,}5 \pm 1{,}0) \cdot 10^{-4}$. Die Übereinstimmung zwischen Steigungs- und Sprungmethode ist recht gut.

Der Fehler für $\Delta\lambda/\lambda$ auf Grund der Sprungmethode ist für das vorliegende Beispiel etwas grösser als derjenige der Steigungsmethode, da wegen der hohen Diskriminatoreinstellung die Zählrate verkleinert wird und die Korrektur der Wärmeausdehnung mit einem gewissen Fehler behaftet ist.

c) Die vorhergehenden Messungen haben gezeigt, dass der Einbau der radioaktiven Zr-Nuklide an Ti-Gitterplätzen bei der Sinterung von $BaTiO_3$-Pulver nicht voll-



Figur 14
Messung nach der Sprungmethode. Die Messwerte sind auf Wärmeausdehnung korrigiert worden. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf der spontanen Polarisation nach Figur 2 wieder.



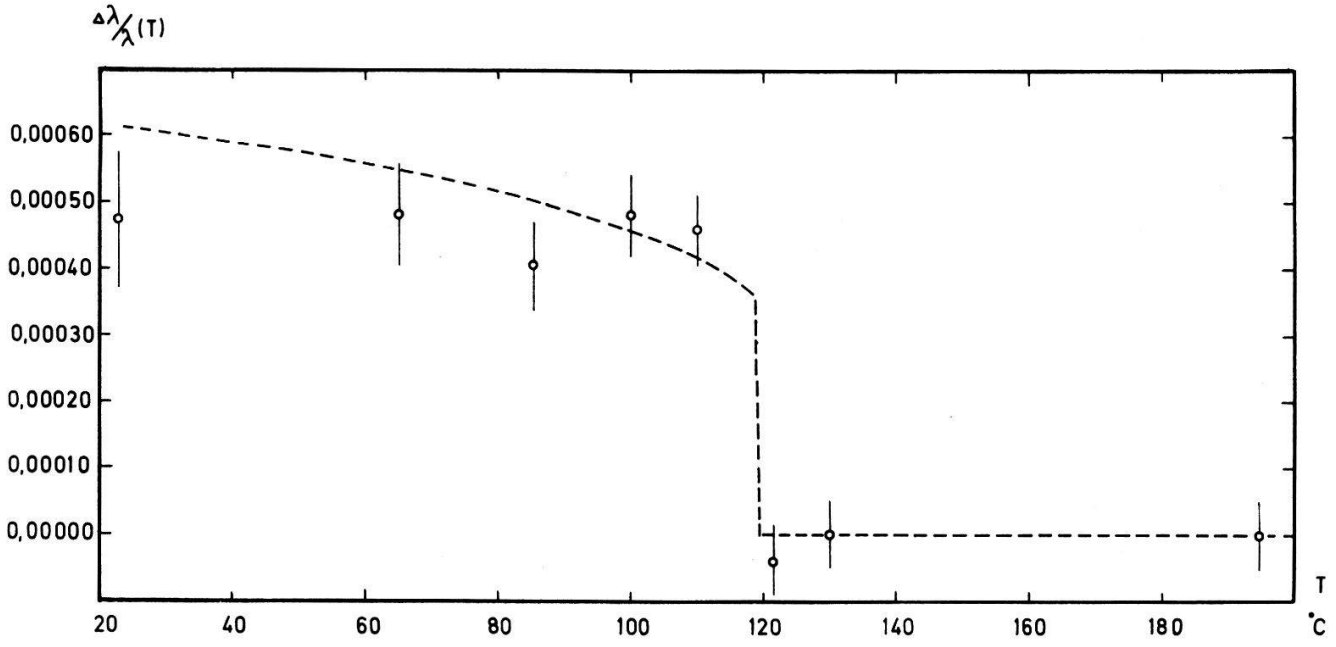
Figur 15
Oben: $F(t)$-Messwerte der Einkristallquellen; die Steigung der eingezeichneten Gerade entspricht einem $\Delta\lambda/\lambda$ von $(6{,}2 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}$. Unten: $R(t)$ ist das Aktivitätsverhältnis von nur einer Quelle. Die Messwerte liegen auf einer Geraden, was auf gute Stabilität der Zähler schliessen lässt.

ständig gewährleistet ist. Aus diesem Grund wurde eine weitere Messung mit Einkristallen durchgeführt, die, wie bereits beschrieben, im $BaCl_2$-Schmelzfluss gezüchtet wurden.

Die Untersuchung erfolgte wiederum nach der Steigungs- und Sprungmethode. Figur 15 zeigt die $F(t)$-Werte, die eingezeichnete Gerade ist diejenige mit den kleinsten quadratischen Abweichungen. Die Steigung dieser Geraden entspricht folgender λ-Veränderung:

$$\frac{\lambda(BaTi(^{89}Zr)O_3, 150\,°C) - \lambda(BaTi(^{89}Zr)O_3, 22\,°C)}{\lambda(^{89}Zr)} = (6.2 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}.$$

Die Funktion $R(t)$ im unteren Teil von Figur 15 ist die Quotientenbildung einer Quelle (vgl. Abschnitt 7b). Sie zeigt, dass kein messbarer apparativer Gang vorlag, was auch durch die Impulshöhenmessungen am Ausgang des RC–RC-Verstärkers bestätigt wurde. Die Impulshöhe der 0,9 MeV-Photolinie blieb, so gut sich das mit dem Oszillographen bestimmen lässt, konstant. Die ausgezogene Linie bei 1,002033 entspricht einer Halbwertszeit von 78,4 Stunden.



Figur 16

Messwerte nach der Sprungmethode mit $BaTiO_3$-Einkristallen. Die Werte sind auf Wärmeausdehnung korrigiert. Die eingezeichnete Kurve hat dieselbe Form wie die spontane Polarisation $P_s(T)$ (Fig. 2). Die Kurve wurde so gelegt, dass $\Delta\lambda/\lambda$ bei 20 °C dem Wert der Steigungsmessung ($6{,}2 \cdot 10^{-4}$) entspricht.

Die Messung nach der Sprungmethode (Fig. 16) wurde bei einem Diskriminatorpegel von 650 keV durchgeführt. Die Korrektur für die Wärmeausdehnung des Quellenträgers wurde durch eine Sprungmessung im kubischen Zustand des $BaTiO_3$ zwischen 130 °C und 195 °C bestimmt. Die Wärmeveränderung von F betrug für diese Temperaturdifferenz $(2{,}2 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-4}$.

9. Diskussion

Die Messungen zeigen, dass ^{89}Zr im spontan polarisierten Bariumtitanat langsamer zerfällt als im kubischen Zustand. Da diese Änderung nur dem EC-Prozess zuzuschreiben ist, muss die Grösse des Effektes nicht mit λ (^{89}Zr) sondern mit λ_{EC} (^{89}Zr) in Relation gebracht werden. Nach dem Zerfallsschema von ^{89}Zr (Fig. 4) ist $\lambda_{EC} = 0{,}777\ \lambda$ (^{89}Zr). Der gemessene Effekt mit Einkristallen (Messung *c*) berechnet sich somit zu

$$\frac{\Delta\lambda_{EC}}{\lambda_{EC}} = (8{,}0 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-4}.$$

$\Delta\lambda_{EC}/\lambda_{EC}$ ist gleich der Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $\Delta|\psi_0|^2$ der Elektronen am Kern für die beiden Zustände $T \lesssim T_c$ des $BaTiO_3$. Zur Berechnung dieses Effektes muss der Einfluss der Phasenumwandlung am Curiepunkt auf die Elektronenwellenfunktionen bekannt sein. Diese Berechnung setzt die Kenntnis der Strukturänderung im $BaTiO_3$-Gitter beim Überschreiten der Curietemperatur voraus, die heute noch nicht genügend gesichert vorliegt. Comes et al. [30] konnten zeigen, dass sich das Ti-Ion auch oberhalb des Curiepunktes nicht im Zentrum der Elementarzelle befindet.

Es ist zu erwarten, dass der hier gemessene Effekt es in Zukunft ermöglichen wird, auch bei anderen Strukturänderungen die Änderung der Elektronenwellenfunktionen festzustellen. Weitere experimentelle und theoretische Arbeiten sind im Gange.

Für den Erfolg der Experimente war die tatkräftige Mithilfe von Herrn PD Dr. H. Seiler (Anorg. Institut der Universität Basel) wesentlich. Den Herren Proff. Dr. H. Gränicher und Dr. W. Känzig (ETH Zürich) verdanken wir wertvolle Mitteilungen über die Herstellung und Eigenschaften von $BaTiO_3$. Die mechanischen und elektronischen Einrichtungen wurden zum grössten Teil von den Herren H. Weyeneth und F. Abt konstruiert.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch die finanzielle Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds ermöglicht.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] E. Segrè, Phys. Rev. *71*, 274 (1947).
[2] R. Daudel, Revue scient. Paris *85*, 162 (1947).
[3] E. Segrè and C. Wiegand, Phys. Rev. *75*, 39 (1949).
[4] R. F. Leininger, E. Segrè and C. Wiegand, Phys. Rev. *76*, 897 (1949).
[5] R. Bouchez, P. Daudel, R. Daudel and R. Muxart, J. Phys. Radium Paris *10*, 201 (1949).
[6] P. Benoist, R. Bouchez, P. Daudel, R. Daudel and A. Rogozinshi, Phys. Rev. *76*, 1000 (1949).
[7] R. F. Leininger, E. Segrè and C. Wiegand, Phys. Rev. *81*, 280 (1951).
[8] E. Segrè and C. E. Wiegand, Phys. Rev. *81*, 284 (1951).
[9] J. J. Kraushaar, E. D. Wilson and K. T. Bainbridge, Phys. Rev. *90*, 610 (1953).
[10] K. T. Bainbridge, M. Goldhaber and E. Wilson, Phys. Rev. *84*, 1260 (1951).
[11] K. T. Bainbridge, M. Goldhaber and E. Wilson, Phys. Rev. *90*, 420 (1953).
[12] D. H. Byers and R. Stump, Phys. Rev. *112*, 77 (1958).
[13] R. A. Porter and W. G. McMillan, Phys. Rev. *117*, 795 (1960).
[14] S. Shimizu and H. Mazaki, Phys. Rev. Lett. *17*, 275 (1965).

[15] H. Mazaki and S. Shimizu, Phys. Rev. *148*, 1161 (1966).
[16] J. A. Cooper, Ph. D. Thesis, UCRL 16910 (1966).
[17] J. A. Cooper, J. M. Hollander, M. I. Kalkstein and J. O. Rasmussen, Nucl. Phys. *72*, 113 (1965).
[18] A. C. Malliaris and K. T. Bainbridge, Phys. Rev. *149*, 958 (1966).
[19] W. Weirauch et al., Zeits. f. Phys. *209*, 289 (1968).
[20] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals* (Pergamon Press, Inc., New York 1962).
[21] H. Sachse, *Ferroelektrika* (Springer-Verlag, Berlin 1956).
[22] L. Cross, Phil. Mag. *44*, 1161 (1953).
[23] W. Känzig, Helv. phys. Acta *24*, 175 (1953).
[24] W. Merz, Phys. Rev. *91*, 513 (1953).
[25] D. M. van Patter and S. M. Schafroth, Nucl. Phys. *50*, 113 (1964).
[26] T. Ikeda, J. Phys. Soc. Japan *14*, 168 (1959).
[27] J. P. Remeika, J. Am. Chem. Soc. *76*, 940 (1954).
[28] H. Blattner, B. Matthias and W. Merz, Helv. phys. Acta *20*, 225 (1947).
[29] P. Huber, St. Gagneux and H. Leuenberger, Phys. Lett. *27 B*, 68 (1968).
[30] R. Comes et al., C. R. Acad. Sci. Paris *266 B*, 959 (1968).