

Eine parallel verschobene Kurve für  $E_{\max} = E_g - 0,027$  ist in Abb. 2 eingetragen. Die Genauigkeit von (2) kann man im Bereich 70 bis 300°K schätzungsweise auf  $\pm 5$  meV angeben. (Selbst die Angaben der Dissoziationsenergie schwanken zwischen 0,009–0,012 eV.).

Die Messungen wurden während des Aufenthaltes des Autors im Institut für angewandte Physik der Universität Karlsruhe durchgeführt. Herrn Prof. STÖCKMANN gilt für seine Gastfreundschaft und förderndes Interesse ein herzlicher Dank.

## Zur mittleren Diffusionslänge von Exzitonen in CsJ

F. FEHSENFELD und A. SCHARMANN

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1414–1415 [1969]; eingegangen am 23. Juni 1969)

Energereiche ionisierende Teilchen erzeugen in einem Kristall längs ihrer Bahn Gebiete hoher Elektronen- und Löcher-Dichte (Ionisierungskanal). Es gibt verschiedene Mechanismen, über die die Energie zu den Lumineszenzzentren gelangen kann<sup>1, 2</sup>:

1. Diffusion der Elektronen und Löcher (mit einer eventuellen Mitwirkung von Haftstellen),
2. sofortige Rekombination der Elektronen und Löcher unter Emission von kurzwelligem Licht, das dann die Lumineszenz anregt,
3. Energieübertragung durch Exzitonen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Bestimmung der Eindringtiefe von Ionen und Elektronen in dünnen Aufdampfschichten<sup>3</sup> haben wir auch eine Sandwich-Methode entwickelt, die es zusätzlich ermöglicht, die mittlere Reichweite von Exzitonen in CsJ auf folgende Weise zu bestimmen:

Zuerst wurden in ein und demselben Aufdampfvorgang zwei Schichten CsJ/Tl hergestellt, die die gleiche Lumineszenzausbeute  $I_{1,2}(E)$  besaßen. Auf eine von den beiden [Probe 2, Lumineszenzausbeute  $I_2(E)$ ] wurde zusätzlich eine praktisch nicht lumineszierende Schicht CsJ aufgedampft. Dann wurden die beiden Proben nebeneinander auf dem drehbaren Probenhalter unserer Elektronenstrahlapparatur<sup>4, 5</sup> so angeordnet, daß sie nacheinander schnell in den Strahlengang gebracht werden konnten. Registriert wurde die gelbe Lumineszenzbande des CsJ/Tl; die blaue wurde durch ein Schott-Filter OG3 zwischen Probe und Photosekundärelektronenvervielfacher eliminiert. Die Proben wurden mit 1,3 keV-Elektronen angeregt; diese dringen maximal  $22 \mu\text{g cm}^{-2}$  tief in das CsJ ein. Die Anregung beschränkt sich also auf eine dünne Oberflächenschicht. Die Dicke der CsJ-Schicht der Probe 2 wurde durch sukzessives erneutes Aufdampfen vergrößert. Auf diese Weise wurde das Verhältnis  $I_1/I_2(D)$  bei Anregung mit 1,3 keV-Elektronen gemessen, und zwar nach jedem Aufdampfschritt. Dieser Vorgang wurde mehrfach

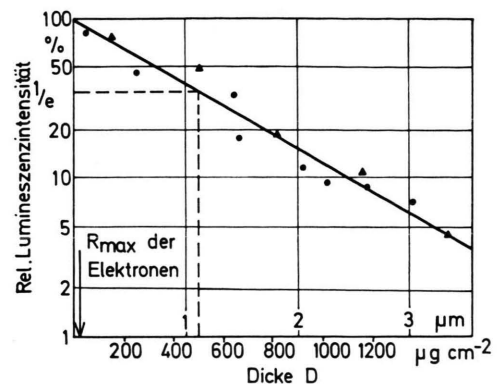


Abb. 1. Die Lumineszenzintensität der gelben CsJ/Tl-Bande als Funktion der Schichtdicke  $D$  des auf CsJ/Tl aufgedampften CsJ (● ● ●, ▲ ▲ ▲: zwei verschiedene Meßreihen).

durchgeführt. In Abb. 1 ist das Ergebnis von zwei Meßreihen wiedergegeben. In ihr ist das Verhältnis  $I_1/I_2$  in Abhängigkeit von der Dicke  $D$  der CsJ-Schicht in halblogarithmischem Maßstab aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade, das heißt

$$I_2(D) = I_1 e^{-D/C}, \quad C = \text{const.}$$

Die Streuung der Meßpunkte ist dadurch zu erklären, daß trotz aller Vorsicht nicht immer dieselben Meßbedingungen eingehalten werden konnten, daß zum Beispiel nicht immer dieselbe Stelle der Proben getroffen wurde.

Die Lumineszenzintensität der Probe 2 ist der Exzitonendichte in der Entfernung  $D$  vom Anregungszentrum proportional. Unter vereinfachten Annahmen gilt für die Abnahme der Exzitonendichte an der Grenze zwischen der CsJ- und der CsJ/Tl-Schicht mit zunehmender Dicke  $D$  der reinen CsJ-Schicht:

$$\varrho(D) = \varrho_0 e^{-D/C}.$$

Für  $D=C$  hat die Exzitonendichte auf den  $e$ -ten Teil abgenommen, das heißt, diese Dicke entspricht der mittleren Reichweite  $L$  (Diffusionslänge) der Exzitonen. Für diese Reichweite erhält man aus Abb. 1 einen Wert von  $L = 1,2 \mu\text{m}$ .

Dieser Wert stimmt gut überein mit dem von MURRAY und MEYER<sup>6</sup> für reines CsJ zu  $1 \mu\text{m}$  abgeschätzten Wert.

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Prof. Dr. A. Scharmann, Physikal. Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 104.

<sup>1</sup> W. REHMANN u. A. SCHARMANN, Z. Naturforsch. **21 a**, 5, 667 [1966].

<sup>2</sup> W. REHMANN u. A. SCHARMANN, Z. Naturforsch. **21 a**, 10, 1684 [1966].

<sup>3</sup> F. FEHSENFELD, Dissertation, Gießen 1969. — F. FEHSENFELD u. A. SCHARMANN, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>4</sup> L. MORBITZER u. A. SCHARMANN, Z. Phys. **177**, 174 [1964].

<sup>5</sup> L. MORBITZER u. A. SCHARMANN, Z. Phys. **181**, 67 [1964].



Das Ergebnis ist insofern erstaunlich, da diese Messungen nur möglich sind, wenn die Schichten genügend fehlerstellenfrei sind, da — ebenfalls nach MURRAY und

<sup>6</sup> R. B. MURRAY u. A. MEYER, Phys. Rev. **122**, 815 [1961].

## The Catalysis of H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> Equilibration by Solid Solutions of $\alpha$ -chromia-alumina

F. S. STONE and J. C. VICKERMAN

Department of Physical Chemistry, University of Bristol, England

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1415—1417 [1969]; received 14 July 1969)

In studying the catalytic activity of transition metal ions present in dilute solid solution in diamagnetic oxides such as  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or MgO<sup>1-5</sup>, it is of interest to know not only how active the transition metal ions are in isolation, but also the way in which the activity per dissolved ion changes with increasing concentration<sup>2</sup>. SCHAEFER and BÜCHLER<sup>5</sup> have recently reported an interesting comparison of the activity of Ti<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> ions, present at 0.1 atom per cent concentration in corundum, for the catalysis of H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> equilibration. The effect of concentration was not reported. We describe here some results from our laboratory on the activity of  $\alpha$ -Cr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> in this reaction. The two studies are complementary, since we have varied the Cr concentration from 0.01 to 10 atom per cent.

Cations are grouped in pairs along the *c*-axis of the corundum structure, and it has been suggested that at the surface they may act co-operatively in catalysis<sup>6,7</sup>. This possibility may be examined by studying the activity of the  $\alpha$ -Cr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> phase in the range from 0 to 10% Cr content. Below 1% Cr, the transition metal ions are mostly isolated; between 1% and 10% Cr, statistical considerations imply that the number of Cr-Cr pairs increases rapidly, whilst multiple groups (more than two Cr together) will still be few by comparison. Thus activity measurements below 1% Cr (such as those of SCHAEFER and BÜCHLER<sup>4,5</sup>) serve to establish mainly the properties of isolated Cr ions, and those between 1% and 10% Cr will reflect to an increasing extent any special properties of pairs.  $\alpha$ -Cr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> was selected for this work since e.p.r. studies<sup>8</sup> confirm that spin coupling develops in this oxide with increasing Cr<sup>3+</sup> content in much the way expected for statistical (random) distribution of Cr<sup>3+</sup> ions, in contrast to  $\alpha$ -Ti<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -V<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> where pairs appear to form preferentially<sup>9</sup>.

Reprint requests to F. S. STONE, Department of Physikal Chemistry, University of Bristol, Bristol BS 8 1TS, England.

<sup>1</sup> P. W. SELWOOD, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1804 [1965]; **88**, 2676 [1966]; Fourth Internat. Congr. on Catalysis, Moscow 1968, preprint 66.

<sup>2</sup> A. CIMINO, M. SCHIAVELLO, and F. S. STONE, Disc. Faraday Soc. **41**, 350 [1966]. — A. CIMINO, R. BOSCO, V. INDOVINA, and M. SCHIAVELLO, J. Catalysis **5**, 271 [1966]. — A. CIMINO, V. INDOVINA, F. PEPE, and M. SCHIAVELLO, J. Catalysis **14**, 49 [1969].

<sup>3</sup> S. Z. ROGINSKII and V. A. SELEZNEV, Kinetika i Kataliz **8**, 1342 [1967].

MEYER<sup>6</sup> — eine Fehlstellendichte von 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> die mittlere Exzitonenreichweite schon um eine Größenordnung vermindern würde.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fraunhofer-Gesellschaft für Unterstützung.

$\alpha$ -Cr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> solid solutions with surface areas of approximately 2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> were prepared by impregnating boehmite with CrO<sub>3</sub> solution, compressing to pellets and heating in air at 1350°C for 30 hours with an intermediate cooling and regrinding. Oxides were designated as AC *N*, where *N* is the number of Cr atoms per 100 Al atoms. AC 0.01, AC 0.1, AC 1, AC 3, AC 7 and AC 10 were prepared, and also  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as control. H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> equilibration was studied at a pressure of 5 torr in a circulating system with a capillary leak to a mass spectrometer. Catalysts were outgassed at 850°C and activities, measured from -120° to 500°C, were expressed as specific first-order velocity constants *k* (min<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>).

All the solid solutions exhibited two temperature zones of activity, illustrated for AC 3 in Fig. 1.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was sig-

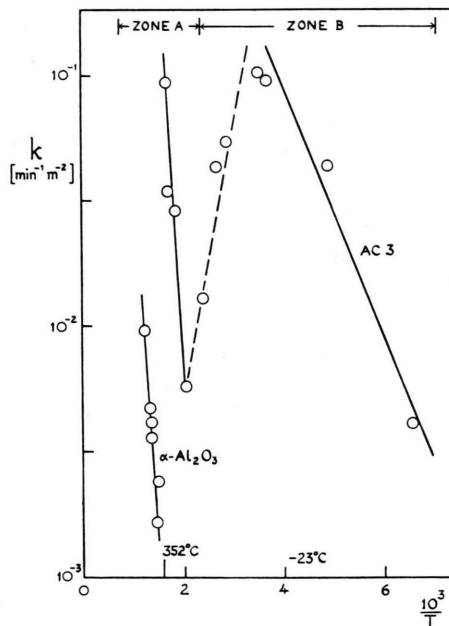


Fig. 1. H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> equilibration on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and on  $\alpha$ -chromia-alumina solid solution AC 3 (approximately Cr<sub>0.06</sub>Al<sub>1.94</sub>O<sub>3</sub>).

<sup>4</sup> H. SCHAEFER and E. BÜCHLER, Z. Naturforsch. **22a**, 2117 [1967].

<sup>5</sup> H. SCHAEFER and E. BÜCHLER, Z. Naturforsch. **23a**, 1685 [1968].

<sup>6</sup> K. S. DE, M. J. ROSSITER, and F. S. STONE, Third Internat. Congr. on Catalysis (Amsterdam 1964), North Holland, Amsterdam, p. 520 [1965].

<sup>7</sup> P. W. SELWOOD, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2676 [1966].

<sup>8</sup> C. J. CARMAN and W. J. KROENKE, J. Phys. Chem. **72**, 2562 [1968].

<sup>9</sup> A. CALLAGHAN, M. J. ROSSITER, and F. S. STONE, Trans. Faraday Soc. **62**, 3463 [1966].