

JÖRG GÖRLER

## Die Thermolumineszenz und ihre Anwendung zur Altersbestimmung von Keramikscherben

### A. Phosphoreszenz und Haftstellenmechanismus

Unter Lumineszenz versteht man die zusätzliche Strahlung eines Körpers, die nicht dem Kirchhoffschen Gesetz unterliegt und in ihrer Temperaturabhängigkeit nicht nach dem Planckschen Strahlungsgesetz erfolgt. Dabei unterscheidet man einmal die Fluoreszenz, bei der die Anregung des Elektrons in 'metastabile' Zustände kleiner Übergangswahrscheinlichkeit erfolgt, andererseits die Phosphoreszenz, bei der der Weg des Elektrons über Haftstellen führt; das sind Potentialmulden unter dem leeren Leitfähigkeitsband, in denen sich das Elektron in einem stabilen Zustand befindet, aus dem es nur durch Zufuhr von Energie, die meist den Gitterschwingungen entnommen wird, wieder befreit werden kann. Bei der anschließenden Rekombination mit dem Valenzband oder einem ionisierten Aktivatorniveau oberhalb des Valenzbandes wird Licht ausgesandt. Es ist deshalb ein Kennzeichen der Phosphoreszenz, daß sie durch hinreichend tiefe Temperaturen 'eingefroren' werden kann. Nach dieser Definition kann Phosphoreszenz nur in den Kristallen der Isolatoren (auch der Halbleiter) auftreten (Kristallphosphoreszenz)<sup>1</sup>.

Die Befreiung der Elektronen aus den Haftstellen, die außer durch Wärmezufuhr auch durch Ultraschall oder Infraroteinstrahlung erfolgen kann, geschieht nach

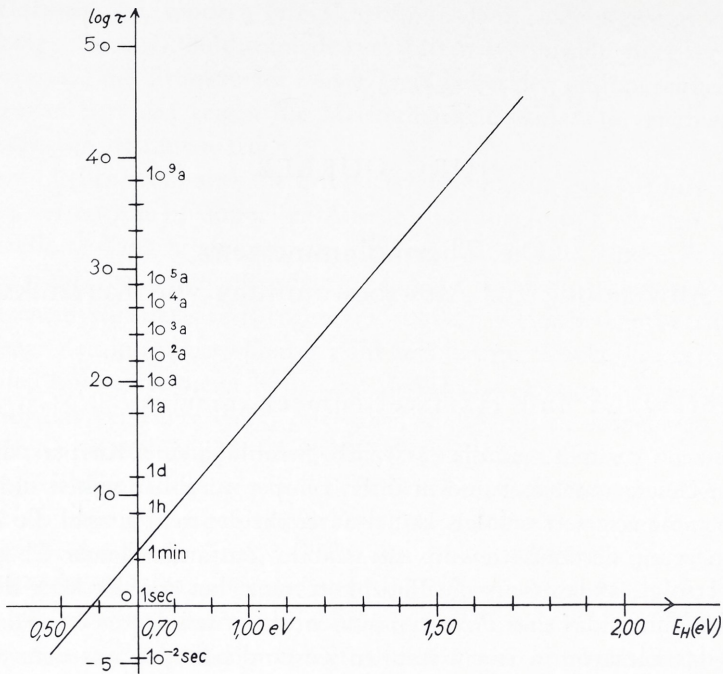
$$w_{H,L} = a \cdot e^{-E_H/kT}$$

Hierin bedeutet  $w_{H,L}$  die Übergangswahrscheinlichkeit/sec,  $a$  einen 'Frequenzfaktor' der Größenordnung  $10^{10} \text{ sec}^{-1}$ ,  $E_H$  den Abstand des Haftstellenniveaus vom Leitfähigkeitsband,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  ( $^{\circ}$ Kelvin) die Temperatur des Kristalls. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist nach diesem Gesetz sehr stark abhängig von der Haftstellentiefe  $E_H$  und von  $T$ .

Die gebräuchlichen Phosphore haben Haftstellen, die sehr nahe am Leitfähigkeitsband liegen und deshalb bei Zimmertemperatur mehr oder weniger schnell abklingen (meist in etwa  $10^{-6} \text{ sec}$ ). Außer diesen bekannten Phosphoren gibt es noch sehr viele andere Stoffe, die Phosphore sind, ohne daß sie bei Zimmertemperatur Phosphoreszenz zeigen. Bei ihnen liegt entweder das ausgesandte Spektrum nicht im sichtbaren Bereich, oder es liegen die Elektronen-Haftstellen so weit vom Leitfähigkeitsband getrennt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit bei  $T_z$  äußerst gering ist. Der Quotient

$$e_{H/k \cdot T_z} \quad (T_z: \text{Zimmertemperatur})$$

<sup>1</sup>) G. F. Garlick, Luminescence. Handb. d. Physik 26, 1958, 1 ff. – F. Stöckmann, Zur Physik der Kristallphosphore. Naturwiss. 39, 1952, 226 f. und 246 f.



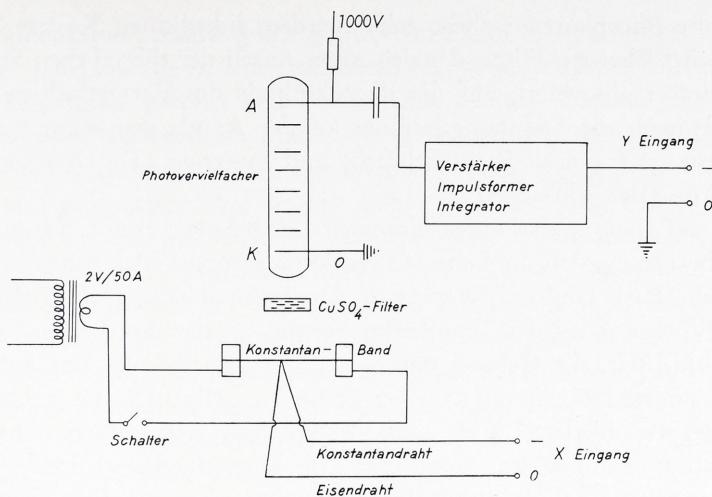
1 Die Lebensdauer  $\tau$  ( $E_H$ ) bei Zimmertemperatur  $T_Z = 20^\circ\text{C}$ .

wird dann sehr groß, und damit steigt auch die Lebensdauer der angeregten Elektronen  $\tau = 1/w_{H,L}$  exponentiell an; sie kann schließlich viele tausend Jahre betragen (Abb. 1). Durch ein Erhitzen des Kristalls kann man andererseits die Lebensdauer bis zu Bruchteilen einer Sekunde verringern. So kommt es, daß viele Mineralien beim Erhitzen hell aufleuchten. Am auffälligsten ist diese Erscheinung beim Flußspat, an dem sie zuerst entdeckt wurde, außerdem beim Kalkspat, Korund usw. Es gibt kaum ein Gestein, bei dem nicht wenigstens eine Spur dieses Leuchtens festzustellen ist. Da man das Leuchten beim Flußspat u. a. auch beobachten kann, wenn der Kristall direkt aus dem Bergwerk kommt und noch nicht vom Tageslicht getroffen wurde, nimmt man an, daß er durch die natürliche eigene und umgehende Radioaktivität angeregt worden ist. Anregung zur Lumineszenz kann viele Ursachen haben; man nennt den Vorgang:

1. Photolumineszenz (Anregung durch Licht und UV)
2. Radiolumineszenz (Anregung durch Röntgen-,  $\gamma$ -, Elektronen-,  $\alpha$ -, Neutronenstrahlen)
3. Elektrolumineszenz (Destriau-Effekt)
4. Elektrophotolumineszenz (Gudden-Pohl-Effekt)
5. Chemilumineszenz ('kaltes Leuchten' beim Ablauf einer chemischen Reaktion)
6. Kristallolumineszenz (Leuchten beim Auskristallisieren aus einer Lösung)
7. Tribolumineszenz (Leuchten beim Zermörsern).

Zu den 3 letzten Gruppen gehört die Lumineszenz beim Zersetzen von chemischen Verbindungen durch Temperaturerhöhung; beim Übergang zwischen 2 Kristallisations-





2 Prinzipieller Aufbau der Apparatur.

formen, bei der Gasabsorption an manchen Substanzen<sup>2</sup> und beim Tempern von gemörserten Substanzen<sup>3</sup>.

## B. Die Methode der Leuchtkurven

Zur Untersuchung des kurzzeitigen Aufleuchtens von Mineralien beim Erhitzen entwickelten F. Urbach u. a. in den Jahren 1926 bis 1930 die Methode der Leuchtkurven ('glow'-Kurven), die 1945 von Randall und Wilkins ausgearbeitet wurde. Dabei wird mit einer Photozelle oder einem Photovervielfacher die Lichtintensität in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und aufgetragen, wobei die Temperatur der Probe von  $T_z$  an linear mit der Zeit erhöht wird bis zum Beginn der schwachen Rotglut, die die Lumineszenz unterdrückt. Das dabei auftretende Leuchten des untersuchten Kristallphosphors wird Thermolumineszenz genannt<sup>4</sup>.

Den prinzipiellen Aufbau der Apparatur zeigt Abb. 2. Die Probe wird als Pulver auf ein Konstantanband gestreut, auf dem sie eine Fläche von etwa 1 cm<sup>2</sup> bedeckt. Das Konstantanband wird durch Einschalten eines Stromes von 50 A bei 2 V erhitzt. Die Temperatur steigt dann ungefähr exponentiell an gegen eine Endtemperatur  $T_e$ , die im Bereich der Rotglut liegt. Der Anstieg ist nur im anfänglichen Teil annähernd linear. Am Konstantanband ist ein Eisen-Konstantan-Thermoelement angeschweißt, das sofort auf die X-Achse des X-Y-Schreibers geht. Als Nullpunkt der Messung gilt dann die Temperatur der Anschlußklemmen, die sich auf Zimmertemperatur  $T_z$  befinden.

<sup>2</sup>) N. Grögler und H. Stauffer, Eine besondere Thermolumineszenzerscheinung. *Helv. Phys. Acta* 32, 1959, 129 ff. und 284 ff.

<sup>3</sup>) E. J. Zeller, J. L. Wray und F. Daniels, in: *Journ. Chem. Phys.* 23, 1955, 2187 f. – A. Debenedetti, Über die mechanische Aktivierung der Thermolumineszenz in Kalzit. *Nuovo Cimento* 7, 1958, 251 f. – N. Johnson und F. Daniels, Luminescence during annealing and phase change in crystals. *Journ. Chem. Phys.* 34, 1961, 1434 f.

<sup>4</sup>) F. Daniels, C. A. Boyd und D. F. Saunders, Thermoluminescence as a Research Tool. *Science* 117, 1953, 343 ff. – F. G. Houtermans, E. Jäger, M. Schön und H. Stauffer, Messungen der Thermolumineszenz als Mittel zur Untersuchung der thermischen und der Strahlungsgeschichte von natürlichen Mineralien und Gesteinen. *Ann. d. Physik* 20, 1957, 283 ff. – K. Luchner, Über die Thermolumineszenz von natürlichem Flußspat. *Zeitschr. f. Physik* 149, 1957, 435 ff.

Das ausgestrahlte Phosphoreszenzlicht geht aus dem lichtdichten Kasten, in dem die Probe erhitzt wird, über ein Filter, das den roten Anteil der thermischen Strahlung bei höherer Temperatur absorbiert, auf die Photokathode des Vervielfachers. Die Lichtintensität wird durch die Spannungsimpulse an der Anode gemessen; diese Impulse werden verstärkt, auf gleiche Form gebracht und integriert. Die Ausgangsspannung steuert die Y-Achse des Schreibers.

Die Form der auf diese Weise aufgezeichneten Leuchtkurve ergibt sich aus der oben angeführten Überlegung, daß die Lebensdauer der angeregten Elektronen in Haftstellen der Tiefe  $E_H$  sehr stark von der Temperatur der Probe abhängt. Die Elektronen werden im wesentlichen erst bei der Temperatur befreit, bei der ihre Lebensdauer, je nach Aufheizgeschwindigkeit, die Gegend von  $\tau = 1$  sec durchläuft. Das äußert sich in einem ziemlich scharfen Maximum an einer Stelle  $T_{\max}$  ( $E_H$ ). Da die meisten Kristalle Haftniveaus von verschiedener Tiefe und verschiedener Konzentration haben, ergibt sich eine Leuchtkurve mit mehreren Spitzen von unterschiedlicher Höhe. Die Kurve beginnt mit der Intensität 0, da die flachen Haftstellen schon bei Zimmertemperatur in kürzester Zeit ausgeheizt sind; sie endet mit dem steilen Anstieg, der durch das thermische Leuchten der Probe und des Heizbandes verursacht wird.

### C. Anwendung der Thermolumineszenz

Die Methode der Thermolumineszenz findet hauptsächlich Anwendung in der Untersuchung des Aufbaus von natürlichen und künstlichen Kristallen. Diese werden zuerst ausgeheizt, um sie von einer vielleicht vorhandenen natürlichen Phosphoreszenz zu befreien, dann einer starken UV-, Röntgen- oder  $\gamma$ -Dosis ausgesetzt und anschließend auf Thermolumineszenz untersucht. Aus der Verteilung und Höhe der Intensitätsmaxima kann man auf Tiefe und Dichte der Haftstellen schließen und damit auf die Art ihres Einbaus in den Kristall. Aus dem Spektrum der Emission kann man Rückschlüsse ziehen auf Lage und Art der Aktivatoren, mit denen die Elektronen rekombinieren. Die Messungen sind jedoch, wie viele Kristalleigenschaften, die auf Baufehlern oder kaum nachweisbaren Verunreinigungen beruhen, schwer zu deuten und häufig nicht reproduzierbar. Um den Meßbereich auch auf die Untersuchung der gebräuchlichen Phosphore, die sehr flache Haftstellen haben und deshalb bei  $T_z$  schnell abklingen, auszudehnen, findet häufig die Anregung bei sehr tiefen Temperaturen statt, so daß auch die Leuchtkurve weit unter  $T_z$  beginnen kann.

Praktische Anwendung findet die Thermolumineszenz heute in der Dosimetrie radioaktiver Strahlung<sup>5</sup>. Man erzeugt zu diesem Zweck Kristalle, die Haftstellen von großer Tiefe  $E_H$  enthalten und deshalb die angeregten Elektronen fast beliebig lange speichern können. Als Maß für die gespeicherte Lichtintensität nimmt man die Höhe des Maximums oder die Lichtsumme, das ist

$$L = \tau_A \int^{t_E} I(t) dt,$$

die von der Geschwindigkeit des Ausheizens unabhängig ist. Zwischen der eingestrahlten Dosis an radioaktiver Strahlung und der Lichtintensität besteht meistens strenge Proportionalität.

Bei der natürlichen Thermolumineszenz der Gesteine liegt im wesentlichen der gleiche Vorgang vor. Man hat festgestellt, daß das Leuchten vieler Gesteine nur durch die

<sup>5</sup>) M. Frank und L. Herforth, Thermolumineszenzdosimetrie mit  $\text{CaF}_2$  (Mn). Kernenergie 5,3, 1962, 173 ff.



natürliche radioaktive Strahlung erklärt werden kann, die trotz ihrer geringen Stärke im Laufe der Jahrtausende zu einer meßbaren Menge absorbiertes Energie in Form von angeregten Elektronen geführt hat. Diesen Effekt kann man zu einer Altersbestimmung der Gesteine verwenden<sup>6</sup>. Man mißt die natürliche Intensität der radioaktiven Strahlung und berücksichtigt dabei, wie diese sich im Lauf der Zeit eventuell geändert hat. Durch eine gleichartige Strahlung im Labor stellt man fest, wie groß die Strahlendosis sein muß, um eine ausgeheizte Probe des Materials zur gleichen Leuchtintensität zu bringen, wie sie das natürliche Material zeigt. Daraus kann man unter Berücksichtigung der Lebensdauer der Anregung und einiger anderer Effekte das Alter des Gesteins berechnen. Es hat sich inzwischen aber herausgestellt, daß diese Methode große Fehlerquellen aufweist, z. B. starke Änderungen der natürlichen Radioaktivität, die sich heute nicht mehr feststellen lassen. Der größte Fehler wird durch einen Effekt verursacht, den man zur Tribolumineszenz rechnen kann. Viele Mineralien zeigen, wenn sie hohem Druck ausgesetzt waren oder auch nach dem Mörsern, Leuchtmaxima oder ein über ein größeres Temperaturintervall verteiltes Leuchten<sup>7</sup>. Dieses Leuchten erklärt man einerseits durch Elektronenanregung infolge der hohen Spannungen beim Zerstören des Kristalls in Haftstellen, die schon vorhanden waren oder gleichzeitig in Form von Baufehlern erzeugt werden, andererseits durch eine haftstellenlose, kontinuierliche Elektronenanregung durch die Energie, die beim Ausheilen des Kristalls bei höherer Temperatur frei wird. Das Leuchten dieser zweiten Art kann nicht als ein Maximum erscheinen, es nimmt vielmehr, parallel zu den kristallinen Veränderungen, mit der Temperatur stark zu und läuft bis weit in das Gebiet der Rotglut hinein. Dazu kommt noch eine Anregung durch Gasabsorption an die frischen Bruchflächen, die beim Mörsern freiwerden. Diese Effekte bei der Thermolumineszenz der Gesteine beeinträchtigen die Messung so stark, daß eine geologische Altersbestimmung durch diese Methode bisher kaum Erfolg gehabt hat.

#### D. Altersbestimmung von Keramikscherben durch ihre Leuchtcurven

Das gilt auch für den Versuch einer Altersbestimmung von Keramikscherben durch ihre Thermolumineszenzcurven, die auf die gleiche Weise verläuft: man mißt das natürliche Leuchten der Scherben und ihre  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung; dann ermittelt man durch eine gleichartig zusammengestellte Strahlung diejenige Dosis, die zu einer gleich hohen Thermolumineszenz führt, wobei man das Abklingen der Lumineszenz, besonders in den flachen Haftstellen, und eventuell das Abklingen der natürlichen Radioaktivität der Scherbe in Rechnung setzen muß. Es läßt sich dann daraus der Zeitpunkt berechnen, an dem der Keramikgegenstand gebrannt worden ist<sup>8</sup>. Voraussetzung ist, 1. daß die Scherbe überhaupt Thermolumineszenz zeigt, was aber anscheinend immer der Fall ist, wenn auch mit großen Intensitätsunterschieden;

<sup>6</sup>) E. J. Zeller in: H. Faul, Nuclear Geology (New York 1954). – Daniels-Boyd-Saunders a. a. O. (Anm. 4).

<sup>7</sup>) Siehe Anm. 3

<sup>8</sup>) G. C. Kennedy und L. Knopff in: Archaeology 13, 1960, 147 f. – N. Grögler, F. G. Houtermans und H. Stauffer, Über die Datierung von Keramik und Ziegel durch Thermolumineszenz. Helv. Phys. Acta 33, 1960, 595 f. – M. S. Tite und J. Waine, Thermoluminescent Dating: a Re-Appraisal. Archaeometry (Oxford University) 5, 1962, 53 ff.



2. daß der Gegenstand hart gebrannt worden ist, also sicher eine Temperatur über  $500^{\circ}\text{C}$  erreicht hat, damit man voraussetzen kann, daß zum Brenn-Zeitpunkt die Lumineszenz mit 0 begann;
3. daß die meist unbekannteste Radioaktivität des Fundortes keine störende Rolle spielt; diese Voraussetzung ist sehr unsicher;
4. daß die Scherbe in der Zwischenzeit nicht wesentlich erhitzt wurde; im andern Fall mißt man den Zeitpunkt des letzten 'Ausheizens';
5. daß man keine Verunreinigungen mitmißt, die sich im Lauf der langen Lagerzeit im Innern der Scherbe abgesetzt haben oder an ihrer Oberfläche anhaften, und daß die Oberfläche nicht durch die UV-Strahlen der Sonne angeregt wurde, die manchmal viel größere Wirkung haben als die sehr schwache Radioaktivität.

Zu diesen Voraussetzungen kommen weitere Eigenschaften, die die Messung beeinträchtigen können: die Tribolumineszenz, die Undurchsichtigkeit der Scherben, die die meist sehr schwache Lichtintensität noch stark verringert, eine eventuelle Inhomogenität der Probe und anderes. Der Versuch einer Datierung auf diese Weise war deshalb nicht sehr erfolversprechend, und so hat im Jahre 1960 eine Veröffentlichung großes Interesse erregt, in der mit dieser Methode der Thermolumineszenzkurven griechische Scherben ziemlich genau absolut datiert wurden<sup>9)</sup>. Bei späteren Wiederholungen an anderen Stellen konnte dieser Erfolg aber nicht bestätigt werden.

Wegen dieser Mißerfolge wurde hier ein etwas anderer Weg beschritten: Es wird angenommen, daß die Dosisleistung an radioaktiver Strahlung, der die Scherben durch eigene und durch Umgebungsstrahlen ausgesetzt waren, für alle Scherben in erster Näherung gleich war. Unter dieser Bedingung ist die eingestrahlte Dosis und damit die 'relative Lumineszenzintensität' proportional dem Alter. Die relative Lumineszenzintensität bestimmt man, indem man zuerst die natürliche Intensität der einzelnen Scherben feststellt und dann die ausgeheizten Proben für eine bestimmte Zeit einer festen Strahlungsintensität aussetzt; das ist in diesem Fall eine starke  $\gamma$ -Strahlung für die Dauer von 7 Tagen. Die so angeregten Proben werden erneut ausgeheizt und ihre Strahlung mit der natürlichen 'glow'-Kurve verglichen. Erst dieses Verhältnis von natürlicher zu künstlich angeregter Leuchtintensität, die 'relative Intensität', kann ein Maß sein für die gesamte im Lauf der Zeit eingestrahlte Dosis. Die natürliche Leuchtintensität allein ist stark davon abhängig, wie empfindlich die Scherbe für radioaktive Strahlung ist. Diese Empfindlichkeit kann sich von Scherbe zu Scherbe merklich ändern, so daß eine jüngere Scherbe gelegentlich viel heller leuchtet als eine ältere. Dieser Effekt wird durch die oben angegebene 'Normierung' beseitigt.

Die Lichtintensität, die von den hier untersuchten antiken Keramiken ausgestrahlt wird, ist nur sehr gering. Aus diesem Grunde wurde zum Auftragen der Leuchtkurven eine große Aufheizgeschwindigkeit genommen, wie man sie durch Einschalten eines starken Stromes erzielt; sie beträgt hier im anfänglichen linearen Teil des Temperaturanstiegs  $T(t)$  etwa  $57^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ . Die Erhöhung der Lichtintensität  $I$  mit Vergrößerung der Heizgeschwindigkeit  $\frac{dT}{dt} = r$  folgt daraus, daß die oben angegebene Lichtsumme  $L$  konstant und unabhängig von  $r$  sein muß. Wenn man nun  $dt = \frac{1}{r} dT$  setzt und  $r$  als konstant annimmt, so folgt

$$T_A \int^{T_E} I(T) \cdot dT = L \cdot r.$$

Das bedeutet, daß in der Darstellung  $I(T)$ , die vom X-Y-Schreiber als Leuchtkurve auf-

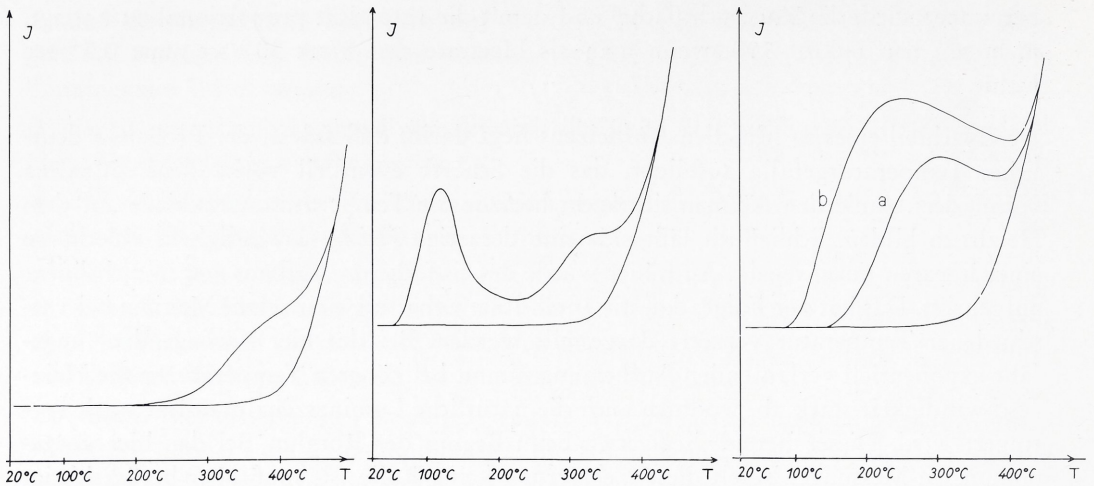
<sup>9)</sup> Kennedy-Knopff a. a. O.



gezeichnet wird, die 'Ausleuchtfläche' und damit die Intensität proportional zu  $r$  steigt, d. h. um den Faktor 100, wenn man als Heizrate den Wert  $50^\circ/\text{sec}$  statt  $0,5^\circ/\text{sec}$  wählt.

Der Nachteil eines so schnellen Aufheizens liegt darin, daß sich in der Probe ein deutliches Temperaturgefälle ausbildet, das die Schärfe eventuell vorhandener Maxima vermindert. Außerdem können sich leicht horizontale Temperaturunterschiede auf dem Heizblech bilden. Schließlich läßt sich eine derartige Heizgeschwindigkeit schlecht zu einer linearen Form regeln. Auch hier wurde des einfacheren Aufbaus wegen nichtlinear aufgeheizt. Das hat zur Folge, daß die Intensitätsverhältnisse einzelner Maxima bei verschiedener Temperatur verzerrt dargestellt werden. Bei der hier vorliegenden, ungefähr exponentiell verlaufenden Aufheizung nimmt bei höheren Temperaturen die Heizgeschwindigkeit stark ab, wodurch auch die natürliche Lumineszenzintensität stark verringert wird. Dieser Bereich liegt etwa beim Beginn der Rotglut. Bei den hier vorgenommenen Messungen spielt diese Verzerrung keine Rolle; sie muß aber berücksichtigt werden, wenn man Aussagen über den Besetzungsgrad der Haftstellen machen will.

Wegen der geringen natürlichen Lumineszenz der Scherben müssen außerdem Photovervielfacher und Verstärker auf hohe Empfindlichkeit eingestellt werden. Dabei macht sich zunehmend das thermische Rauschen der Photokathode bemerkbar. Bei den Messungen wird ein möglichst günstiger Wert der Verstärkung eingestellt, damit einerseits das Signal möglichst groß, andererseits das Rauschen nicht zu stark wird. Der ziemlich konstante Rauschuntergrund wurde bei den Messungen einer Meßreihe, bei der es auf eine feststehende Verstärkung ankommt, dadurch zur Einstellung verwandt, daß er durch Änderung der Hochspannung oder Verstärkung auf einen festen Wert der Y-Achse des Schreibers gebracht wurde. Eine Verbesserung läßt sich hier durch Verwendung eines schwachen konstanten Leuchtpräparates zur Einstellung erreichen. Die Aufheizung geschieht in der angegebenen Form, wobei durch Schwankungen in der Netzspannung ein gewisser Fehler hineinkommt. Eine große Ungenauigkeit liegt in dem Aufstreuen einer immer gleichgroßen Menge der pulverisierten Scherbe. Diese Mengen liegen in der Größenordnung 10 mg. Ein Abwiegen ist dabei nicht sinnvoll, weil es weniger auf das Gewicht als auf die Größe der Oberfläche ankommt. Es wurde hier eine Schablone von etwa  $0,5 \text{ cm}^2$  verwendet, die möglichst lückenlos mit einer dünnen Lage Pulver bestreut wurde. Der starke Einfluß der Oberflächengröße liegt in erster Linie an der Undurchsichtigkeit der Scherben, so daß nur die oberen Schichten und auch nur die Randgebiete der Körner strahlen können. Da der gebrannte Ton außerdem einen kaum kristallinen Aufbau hat, ist es verständlich, daß die Intensität gering ist und die vielleicht vorhandenen Leuchtmaxima durch die überwiegenden Randeinflüsse der Mikrokristallite stark verbreitert und kaum zu unterscheiden sind. Ein anderer sehr störender Effekt ist die oben genannte Tribolumineszenz, die bei der hier eingestellten hohen Empfindlichkeit stark auffällt. Die meist vorkommende Art dieses Leuchtens zeigt Abb. 3 bei Glas. Dies wurde zuerst ausgeheizt, dann fein gemörsert und untersucht. Die Tribolumineszenz, die hier durch die nichtlineare Aufheizgeschwindigkeit verzerrt dargestellt wird, beginnt meist in einem bestimmten Temperaturbereich, bei dem durch die hohe Temperatur ein Platzwechsel der Gitteratome stattfinden kann, und setzt sich über ein großes Intervall bis zum Schmelzpunkt fort. Eine andere Art von Tribolumineszenz, die Anregung in vorhandene oder neu erzeugte Haftstellen der



3 Tribolumineszenz von Glas.

4 Tribolumineszenz der Kristalle aus der Michelsberger Scherbe.

5 Scherbe (6) Römisch II.  
a. natürliche Lumineszenz  
b. Lumineszenz nach der Anregung.

Tiefe  $E_H$  durch das Mörsern, zeigt Abb. 4. Es ist die Leuchtkurve von ausgeheizten und dann gemörserten farblosen Kristallen aus der Scherbe (2) (s. u.). Das dabei auftretende Maximum bei  $120^\circ\text{C}$  scheint dem Quarz eigentümlich zu sein. Der Haftterm ist wegen seiner niedrigen Temperaturlage schon nach einem Tag abgeklungen, läßt sich aber durch Mörsern neu anregen.

Solche bisweilen im Ton verteilten ganzen Fremdkristalle zeigen ein wesentlich stärkeres Leuchten und schärfere Spitzen als der fast amorphe gebrannte Ton selbst. Sie wären eigentlich das beste Mittel zur Altersbestimmung, aber sie sind nur in seltenen Fällen in den Scherben zu finden; außerdem stört ihre Inhomogenität, die manchmal verschiedene Kurven von Kristallen aus der gleichen Scherbe ergibt.

### E. Messungen

Zu einer Meßreihe, bei der die relative Strahlungsintensität in Abhängigkeit von ihrem anderweitig bestimmten Alter untersucht werden sollte, wurden 9 Scherben verschiedenen Alters verwendet, die das Rheinische Landesmuseum Bonn zur Verfügung stellte. Es sind:

(1) Bandkeramik, aus Müddersheim	etwa 4000 v. Chr.
(2) Michelsberger Keramik, aus Urmitz	„ 2500 „
(3) Becherkultur	„ 1700 „
(4) Römisch P, aus Pompeji	„ 200 „
(5) Römisch I	„ 25 n. Chr.
(6) Römisch II	„ 25 „
(7) Römisch 200	„ 200 „
(8) Römisch 300	„ 300 „
(9) Siegburger Keramik, aus Pingsdorf	„ 1100 „

Die natürlichen Ausleuchtkurven zeigen, daß zwar Scherbe (1) die größte Phosphoreszenzintensität aufweist, daß aber durchaus keine kontinuierliche Abnahme der Strah-



lung stattfindet. Bei Scherbe (5) und (6) ist wieder eine Zunahme zu sehen; bei den jüngeren Scherben (7)–(9) verschiebt sich die Leuchtintensität in den Beginn der Rotglut, so daß keine Andeutung eines Maximums mehr vorhanden ist.

Jeweils ein Teil der Scherbe wurde gemörsert, ausgeheizt und dann bestrahlt. Zu diesem Zweck wurde das Objekt in die Nähe eines Radium-Präparates gebracht, an eine Stelle, an der die Strahlungsintensität etwa 490 Röntgen/Tag betrug. In den 7 d, die die Scherben den  $\gamma$ -Strahlen ausgesetzt blieben, bekamen sie dann eine Dosis von 3430 r. Ob sich bei Bestrahlung mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Strahlen im Vergleich zur  $\gamma$ -Bestrahlung wesentliche Unterschiede im Verhältnis der Strahlungsempfindlichkeit der einzelnen Scherben untereinander ergeben, ist hier nicht untersucht worden. Wenn man die Leuchtkurven der Scherben sofort nach der Bestrahlung aufnimmt, stellt man fest, daß die Lumineszenz schon bei sehr niedrigen Temperaturen beginnt. Die dafür verantwortlichen Haftterme klingen aber je nach ihrer Tiefe schon bei  $T_z$  schnell ab. Nach einiger Zeit werden die zur Messung gebrauchten Kurven der bestrahlten Substanz aufgezeichnet, und zwar bei gleicher Verstärkung und Substanzmenge wie die natürlichen Leuchtkurven. In Abb. 5 sind die Kurven der natürlichen und der durch  $\gamma$ -Strahlung angeregten Phosphoreszenz an der Scherbe (6) als Beispiel einander gegenübergestellt. Man erkennt, daß die künstlich angeregte Intensität bei einer tieferen Temperatur beginnt als die natürliche. Das erklärt sich, wie schon oben angedeutet, durch die Gleichgewichtseinstellung zwischen der Anregung durch die sehr schwache natürliche Radioaktivität bzw. die hohe Dosisleistung in der Strahlenquelle einerseits und dem Abklingen der besetzten Haftstellen bei  $T_z$  andererseits, das mit zunehmender Tiefe  $E_H$  immer langsamer erfolgt. Eine künstlich angeregte Probe braucht sehr viel Zeit, um ins Gleichgewicht mit der sehr schwachen natürlichen Strahlung zu kommen. Man kann diese Einstelldauer abkürzen, indem man die angeregte Substanz für einige Zeit auf etwas erhöhte Temperatur bringt. Bei den hier vorgenommenen Messungen stört der vorzeitige Beginn der Lumineszenz nicht.

Um den Fehler, der durch das Aufstreuen der pulverisierten Scherbe gegeben ist, möglichst klein zu halten, wurde zur Bestimmung der relativen Intensität der Mittelwert aus mehreren (4 oder 8) Kurven genommen. Die Streuung dieser Werte ist gering.

Als Maß für die Intensität der Strahlung kann man die gesamte 'Ausleuchtfläche' nehmen, wobei aber das verschiedene Aussehen der Kurven natürlichen bzw. künstlichen Ursprungs stört – verursacht durch den Einfluß der Lebensdauer. Deshalb nimmt man die Ausleuchtfläche oberhalb einer bestimmten Temperatur  $T_0$ , von der ab die Lebensdauer keinen Einfluß mehr hat, oder man nimmt einfach den Wert  $I(T_M)$  an der Stelle  $T_M$ , wie es hier getan wurde;  $T_M$  liegt kurz vor dem Beginn der Rotglut, um den Einfluß des Abklingens der Anregung weitgehend auszuschließen.

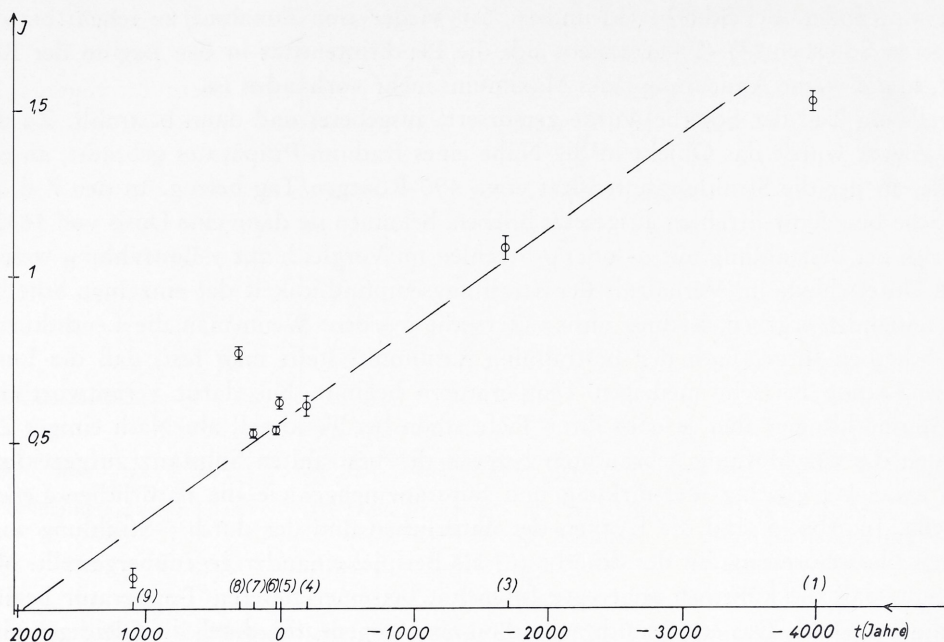
Eine hierbei noch nicht berücksichtigte Fehlerquelle ist der Anteil der Tribolumineszenz an der Kurve der natürlichen Thermolumineszenz. Es wurde versucht, ihn durch einen Faktor  $f_T$  auszudrücken, der durch das Verhältnis der Intensität einer vor dem Mörsern ausgeheizten Probe zur natürlichen Intensität gegeben ist.

Die relative Intensität ist

$$I_{\text{rel}} = \frac{\text{natürliche Intensität} - \text{Nulleffekt}}{\text{künstlich angeregte I.} - \text{Nulleffekt.}}$$

Der Korrektionsfaktor auf Grund der Tribolumineszenz muß dann lauten:

$$F = (1 - f_T).$$



6 Abhängigkeit der relativen Intensität vom Alter der Scherbe, 1. Messung.

In Abb. 6 ist diese korrigierte relative Intensität  $I = I_{\text{rel}} \cdot F$ , gemessen bei  $T_M = 340^\circ \text{C}$ , in Abhängigkeit vom wirklichen Alter der Scherben aufgetragen.

Theoretisch erwartet man unter einfachsten Annahmen (zeitlich konstante natürliche Radioaktivität,  $I(T_M)$  proportional der Anzahl der in den Haftstellen der Tiefe  $E_H(T_M)$  gespeicherten angeregten Elektronen  $n_H$ ; außerdem soll der Zustand der Sättigung noch lange nicht erreicht sein, also  $n_H \ll H$ , wenn  $H$  die Anzahl der Haftstellen der Tiefe  $E_H(T_M)$  ist):

$$I(T_M) \sim n_H(t) = x \cdot \tau \cdot (1 - e^{-t/\tau}).$$

Dabei ist  $x$  die Zahl der pro Sekunde natürlich angeregten Elektronen und  $\tau$  die Lebensdauer der Elektronen in den Haftstellen der Tiefe  $E_H(T_M)$ ;  $t$  ist das Alter der Scherbe. Die Haftstellentiefe, die sich aus der Meßtemperatur  $T_M$  ergibt, ist etwa  $1,23 \text{ eV}$ . Aus diesem Wert ergibt sich bei rein exponentiellem Abklingen bei Zimmertemperatur eine Lebensdauer von  $\tau \approx 5000$  Jahren. Die wirkliche Halbwertszeit der Anregung ist, vor allem wegen des nicht-exponentiellen Abklingens, wesentlich größer; ein Zeichen dafür ist der frühzeitige Beginn der natürlichen Lumineszenz der Scherben und auch der Gesteine, die schon bei etwa  $200^\circ$  anfängt. Zu dieser Temperatur berechnet man für exponentielles Abklingen eine Lebensdauer von etwa einer Woche, eine Zeit, in der die schwache natürliche Radioaktivität noch keine feststellbare Leuchtintensität aufgespeichert haben kann. Man kann deshalb mit einiger Gewißheit annehmen, daß die Lebensdauer der Terme, die bei  $T_M = 340^\circ \text{C}$  ausgeheizt werden, einige  $10^4$  Jahre beträgt und das Alter der Scherben bei weitem übertrifft. Unter dieser Voraussetzung  $t \ll \tau$  kann man  $I(T_M) \sim n_H(t) \approx x \cdot t$  erwarten. Das bedeutet einen linearen Anstieg der gemessenen Intensität mit dem Alter.

Da die Lebensdauer  $\tau(E_H) = \tau(T_M)$ , wie oben gezeigt wurde, sehr stark von  $E_H$  und damit von dem Wert  $T_M$  der Kurve, bei dem die Intensität gemessen wird, abhängt,



gibt es im vorderen Teil der Leuchtkurve einen Bereich, in dem  $t \gg \tau$  gilt, so daß  $I(T_M) \sim n_H \approx x \cdot \tau (T_M)$ , also altersunabhängig wird. Das ist der Fall, wenn das Gleichgewicht zwischen Anregung und thermischer Rekombination erreicht ist. Dieser anfängliche Teil der Ausleuchtkurve kann deshalb nicht zur Altersbestimmung verwandt werden, wie schon oben gesagt wurde.

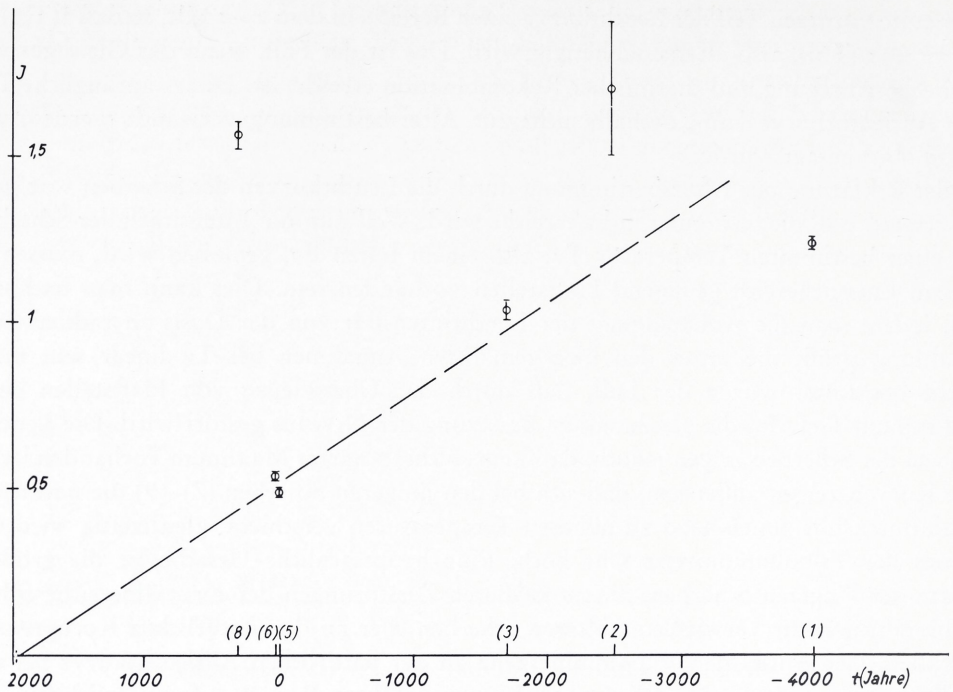
In der Erklärung der Altersbestimmung durch die Leuchtkurven der Scherben war vorausgesetzt, daß die Sättigung nicht erreicht wird. Weil nun die Intensität aller Scherben bei einer bestimmten Temperatur  $T_M$ , also einem festen  $E_H$ , gemessen wird, müssen in diesem Energiebereich genügend Haftstellen vorhanden sein. Dies kann man nachprüfen, indem man die Abhängigkeit der Leuchtintensität von der Dosis an radioaktiver Strahlung prüft, die unter den hier gemachten Annahmen bei  $T_M$  linear sein muß. Nicht betrachtet wurde der Fall, daß durch das Überwiegen von Haftstellen einer bestimmten Tiefe  $E_H$  die gleichmäßige Besetzung der Niveaus gestört wird. Die Leuchtkurven der Scherben zeigen jedoch, daß kein solches scharfes Maximum vorhanden ist.

Die Kurven zeigen außerdem, daß sich bei den jüngeren Scherben (7)–(9) die natürliche Leuchtintensität zunehmend zu höheren Temperaturen verschiebt, gleichzeitig wird der Anteil der Tribolumineszenz sehr hoch. Eine hauptsächliche Ursache ist die größere Härte der jüngeren Scherben, die zu größeren Zerstörungen der Kristallbereiche führt, während die mehr verwitterten älteren Scherben eher an den natürlichen Korngrenzen zerfallen. Der Anteil der Tribolumineszenz an der natürlichen Ausleuchtkurve bei der Meßtemperatur  $T_M = 340^\circ \text{C}$  ist, als Korrekturfaktor  $F = 1 - f_T$  ausgedrückt:

Scherbe	1. Meßreihe	2. Meßreihe
(1)	0,77	0,80
(2)		0,64
(3)	0,85	0,87
(4)	0,53	
(5)	0,77	0,77
(6)	0,72	
(7)	0,62	
(8)	0,66	0,77
(9)	0,12 (?)	

Man sieht, daß der Anteil  $f_T$  zwischen 10% bis fast 100% liegt, also in jedem Fall berücksichtigt werden muß. Da er sehr stark von der Methode des Mörserns und dem Grad der Zerkleinerung abhängt, liegt hier mit Gewißheit der größte experimentelle Fehler. Man kann ihn verkleinern, indem man einen Teil der Scherbe als ganzes ausheizt, bestrahlt und dann maschinell auf die gleiche Weise zerkleinert wie den nicht ausgeheizten Teil, der die natürliche Leuchtkurve ergeben soll. Aber auch dann muß man noch den Tribolumineszenzanteil bestimmen und von den Kurven subtrahieren, bevor man den Quotienten der relativen Intensität berechnet.

Eine Wiederholung der Messung mit 6 der 9 Scherben zeigt Abb. 7. Dazu wurden andere Teilstücke der ursprünglichen Scherben verwandt, sonst wurde aber nach dem gleichen Verfahren vorgegangen. In dieser 2. Messung liegen die Scherben 'Michelsberg', die in die 1. wegen ihrer starken Tribolumineszenz nicht aufgenommen wurde, und 'Römisch 300', die sich auch in der 1. Messung nicht einordnet, weit außerhalb der zu



7 Abhängigkeit der relativen Intensität vom Alter der Scherbe, 2. Messung.

erwartenden Geraden. Die Scherben (3) und (6) stimmen genau, (5) und (1) innerhalb der Fehlergrenze mit der ersten Messung überein. Daß bei (8) eine falsche Datierung vorliegt, ist unwahrscheinlich, da die Leuchtcurve mit ihrem zu hohen Temperaturen verschobenen Leuchten denen der anderen jüngeren Scherben gleicht. Außer durch eine der schon oben angeführten Fehlerquellen kann eine solche starke Abweichung auch dadurch hervorgerufen werden, daß bei dem Erhitzen der Scherbe vor dem Bestrahlen größere Veränderungen in ihrem kristallinen Gefüge auftreten, so daß man schließlich eine falsche Empfindlichkeit für radioaktive Strahlung mißt. Bei (2) hängt die Abweichung wahrscheinlich mit den tribolumineszierenden farblosen (Quarz-)Kristallen zusammen, die in der Scherbe enthalten sind (siehe Abb. 4).

Trotz all dieser störenden Effekte ist an den Abb. 6 und 7 gut zu erkennen, daß die relative Intensität mit dem Alter der Scherbe, wie erwartet, zunimmt. Schon auf Grund der mit dieser einfachen Apparatur gewonnenen Erkenntnis könnte man einige Angaben zur Altersbestimmung unbekannter Scherben machen. Allgemein läßt sich sagen, daß die Aussagen desto zuverlässiger sind, je größer die natürliche Lumineszenz ist, d. h. je älter oder je strahlungsempfindlicher die Scherbe ist, und je geringer der Anteil der Tribolumineszenz ist. Bei einer Ausarbeitung dieser Methode ist außer der Unterdrückung des Rauschens und dem Versuch, die Tribolumineszenz weitgehend auszuschalten, eine Verbesserung des optischen Kontaktes zwischen der Probe und der Photokathode wichtig, damit man das geringe von der Substanz ausgesandte Leuchten zu einem großen Teil zur Messung nutzen kann. Die anfangs gemachte Annahme, daß alle Scherben in 1. Näherung der gleichen natürlichen Strahlungsintensität ausgesetzt waren, scheint sich durch die hier vorgenommenen Messungen zu bestätigen; für ge-



nauere Messungen wird man aber den Einfluß einer vom Durchschnitt abweichenden Strahlendosisleistung, soweit sie sich in der Scherbe selbst noch feststellen läßt, berücksichtigen müssen.

Um genaue und sichere Angaben über die Altersbestimmung von Keramikscherben durch ihre Thermolumineszenz zu machen, reichen die hier untersuchten Scherben nicht aus. Der Bericht soll aber zeigen, auf welchen Grundlagen diese neue Methode beruht, die im Idealfall eine völlig unabhängige Altersbestimmung der Scherben zuließe, wie die bisherigen Ergebnisse etwa aussehen und welche Fehlerquellen dabei auftreten.