

Oberflächenanalysen prähistorischer Funde durch Laser-Ionisation

Stefanie M. Walz

We apply the method of post ionisation of sputtered neutral constituents (L-SNMS)[1] to determine three dimensional element distributions. This method is extremely versatile for analysis of a broad range of solid samples at minimum preparation effort.

We have analyzed neolithic objects from an under-water excavation site in the Lake Constance, dated 3700 BC. One object shows green spots, which were found to contain copper and iron. The other sample shows golden-yellow shining areas on the surface. These spots are detected to consist of FeS₂ (pyrite).

1 Einleitung

Vor allem für die Qualitätskontrolle von Halbleitern ist eine genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen von großer Bedeutung. Für entsprechende Untersuchungen wurde im Freiburger Materialforschungszentrum ein Laserverfahren entwickelt, das Analysen der Oberflächen fester Stoffe mit sehr großer Genauigkeit ermöglicht. Ob sich die Methode auch für die Untersuchung prähistorischer Funde eignet, konnte nun anhand einiger Proben aus der steinzeitlichen Siedlung Sipplingen am Bodensee (ca. 3700 v. Chr.), die im Rahmen archäologischer Ausgrabungen des Landesdenkmalamtes Baden-Württemberg genommen worden waren, geprüft werden.

Zur Analyse eingereicht wurden 5 Proben. Auf den Oberflächen aller Proben – zwei Steine und 3 Keramikscherben - sind mit bloßem Auge golden glänzende Flecken zu erkennen; eine Materialuntersuchung [2] hatte bereits ergeben, daß es sich hierbei um Eisensulfid (Pyrit) handelt, bei den schwarzen Ablagerungen auf einem Stein werden Glanzrußanhaftungen vermutet. Die Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung ebenfalls makroskopisch erkennbarer weißer Ablagerungen sowie kleiner grüner Spots auf einer der Proben standen hingegen noch aus.

Mit unserer Methode wurden die verschieden gearteten Proben hinsichtlich ihrer Elementverteilung auf der Oberfläche, das heißt orts aufgelöst, analysiert. Man kann durch die orts aufgelöste Elementverteilung auf Materialien hinweisen, aus denen die Proben bestehen, welche Beläge auf der Probe zu finden sind und wie dick diese Beläge sind, bzw. mit welchen Materialien die Proben in Kontakt gekommen sein mußten, um die daraus entstehende Verbindung, die auf den Proben gefunden werden, zu erklären.

Der Bericht beinhaltet eine Beschreibung der Methode und eine Diskussion der Ergebnisse der analysierten Proben.

2 Methode

2.1 Beschreibung der Methode L-SNMS

Mit dem in unserer Abteilung entwickelten Gerät zur Oberflächenanalyse fester Proben werden neutrale Bestandteile durch Laser-Ionisation massenspektroskopisch nachgewiesen (L-SNMS, laser-ionized secon-

dary neutral mass spectrometry). Mit Hilfe dieses Gerätes werden bereits Elementverteilungen in Materialproben dreidimensional aufgelöst gemessen[1].

Die Proben werden mit einem 25 keV ^{69}Ga -Ionenstrahl aus einer kommerziellen Ionen-Quelle bestrahlt. Der überwiegende Teil des vom Primärionenstrahl abgetragenen („gesputterten“) Materials ist neutral [3,4] und wird mit einem ArF Excimer-Laser (193nm) nachionisiert. Die atomaren und molekularen Ionen werden mit einem Flugzeit-Massenspektrometer nachgewiesen. Die Aufnahme des Flugzeitspektrums erfolgt mit einem schnellen Wellenform-Digitalisierer auf PC-Basis. Um die Belastung der Materialprobe zu minimieren, wird bei der Datenaufnahme der Gallium-Primärionenstrahl synchron mit der Laserfrequenz gepulst.

Zur Messung der lateralen Elementverteilung wird der Ga-Strahl fein fokussiert und über die Probe gerastert. Die jeweilige Schicht wird in einer 2-dimensionalen Darstellung dokumentiert aufgenommen. Die Tiefeninformation erhält man durch gezieltes Materialabtragen von der Probe, indem man einen kontinuierlichen Gallium-Ionenstrahl gleichmäßig über einen ausreichend groß bemessenen Bereich der Oberfläche bewegt. Abtragung und Datenaufnahme werden zyklisch wiederholt und die Sequenzen von Massenspektren werden im PC gespeichert. Bei Materialproben mit stark strukturierter chemischer Zusammensetzung erfolgt die Eichung der Tiefenskala mit einem externen Profilometer.

2.2 Probenpräparation

Die abgetragene Fläche ist wählbar von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ bis zu $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$. Die Tiefenauflösung von Abtragungsfläche zu Abtragungsfläche beträgt wenige Nanometer. Die Proben können jedoch mehrere Mikrometer in die Tiefe vermessen werden.

Die Proben werden in einer Ultrahochvakuumkammer bei einem Druck von 10^{-9}mbar und bei einer L-N₂ Kühlung bei ca. -160°C untersucht.

3 Ergebnisse der Untersuchungen

3.1 Analyse Probe Nr. 01 (halbrunder Stein)

3.1.1 Flugzeitmassenspektrum



Abb. 1: Photographie. Die Probe ist ein polierter, schwarz patinierter Stein mit weißem Belag und grünen spots.

Die Probe ist ein Stein mit einer halbmondförmigen Form (siehe Abb. 1). An der einer Seite zeigt er eine ebene, abgeschliffene Stelle, auf der anderen Seite ist er rund.

Mit einer Diamantsäge wurde an der ebenen Seite ein Stück der Größe $1 \times 0.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$ herausgeschnitten. Die Oberfläche dieses Bereiches zeigt eine weißliche Anhaftung auf. Die Grundfarbe des Steines ist grau. Bei der Untersuchung mit dem Mikroskop erkennt man auf der weißlichen Anhaftung grüne spots in der Größe von max. $100 \times 20 \mu\text{m}^2$ (siehe Abb. 2). Diese spots sind nur entlang der Kante zu dem grauen Grundstein zu finden.

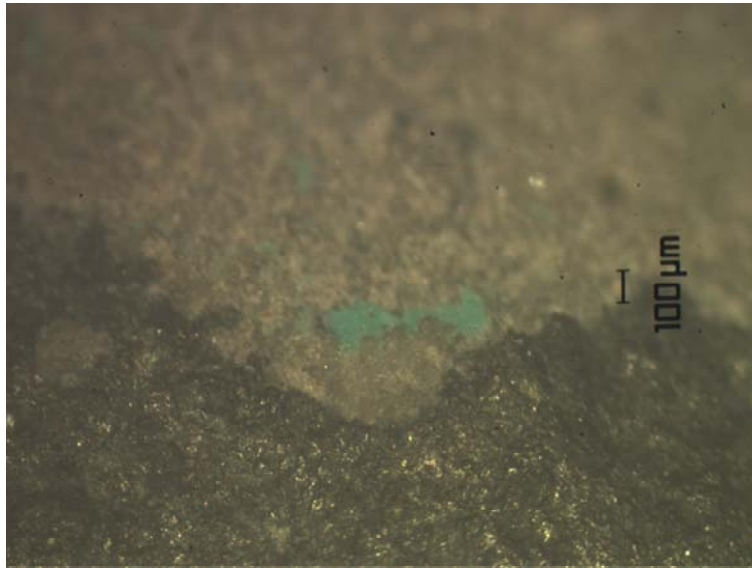


Abb. 2: Interferenzmikroskopische Aufnahme eines Ausschnitts des Steins. Auf der weißlichen Ablagerung sind türkisgrüne spots zusehen. Diese spots haben eine Größe von ca. $10 \mu\text{m}$ bis maximal $100 \mu\text{m}$ Länge, bzw. Durchmesser. Sie sind nur entlang der Kante zu dem grauen Grundstein zu finden.

Mit der L-SNMS Methode wurden zwei verschiedene Stellen untersucht.

Zuerst wurde ein integriertes Flugzeitmassenspektrum an den zwei verschiedenen Stellen aufgenommen. Bei diesen Flugzeitmassenspektren (siehe Abb. 3-5) bedeutet die x-Achse die Auflistung der Elemente bezüglich ihrer atomaren Masseneinheit (Ordnungszahl). Die y-Achse zeigt das jeweils gemessene Signal der von der Probe abgetragenen (gesputterten) Neutralteilchen. Die Fläche des Signalpeaks ist proportional zu ihrer Intensität auf der Probenoberfläche auf dem untersuchten Bereich. Die jeweils untersuchte Fläche ist $120 \times 150 \mu\text{m}^2$ groß.

In Abb. 3 ist das integrierte Flugzeitmassenspektrum einer Stelle mit weißlichem Belag, aber ohne grüne spots dargestellt. Aus dem Flugzeitmassenspektrum erkennt man, dass die weiße Schicht aus Aluminium, Calcium und einer geringen Menge Kalium besteht.

Silizium und Siliziumoxid findet man als feste Bestandteile der Steine.

Aluminium hat die Masse 27 und verfügt über keine weiteren natürlichen Isotope. Silizium hat zu 92,2% die Masse 28 und die beiden kleineren Isotope mit der Masse 29 und 30. Sauerstoff besitzt die Masse 16 zu 99,76%. Man findet Siliziumoxid mit der Masse 44 und proportional dazu die Massen 45 und 46.

Die Masse 24 entspricht dem Molekül C_2 , 26 entspricht C_2H_2 und 36 C_3 . Das sind Kohlenstoffverbindungen, die auf organisch behafteten Proben immer zu finden sind.

Masse 39 entspricht Kalium, das auch in der Natur in geringen Mengen zu finden ist.

Das Siliziumdimer zeigt in Abb.3 ein deutlich höheres Signal als auf dem Spektrum in Abb. 4. Daraus wird eine sehr homogene und kompakte siliziumhaltige Schicht gefolgert.

Das Gallium Signal beschreibt keinen Bestandteil der Probe, sondern ist das probenfremde Sputtermaterial.

Aus dem Signal werden Rückschlüsse auf Sputterprozesse gemacht.

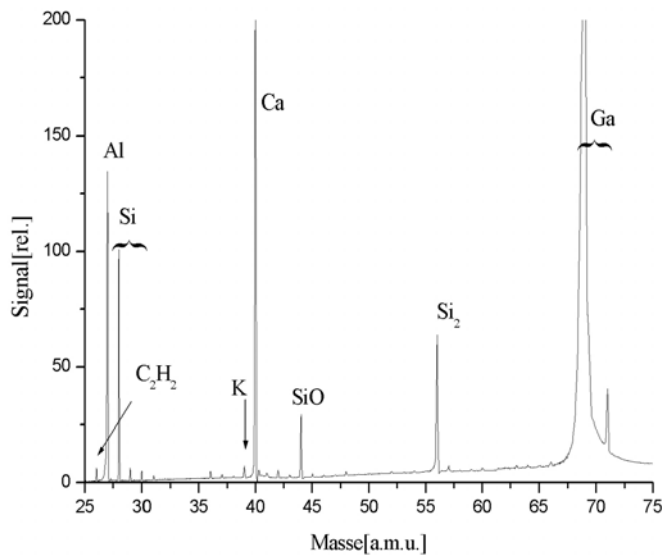


Abb. 3: Flugzeitmassenspektrum auf einer Stelle der Probe mit weißlichem Belag, aber ohne grüne spots.

Untersucht man die Probe an einer Stelle mit grünen spots, kommt ein deutliches Eisen- und Kupfersignal hinzu. Eisen hat 4 Isotope, die drei größten sind ^{54}Fe :5.8%, ^{56}Fe : 91.8%, ^{57}Fe :2.1%. Kupfer hat die beiden natürlichen Isotope ^{63}Cu und ^{65}Cu . Das addierte Signal der Cu Isotope entspricht ca. 4% des Kalziumsignals. Parallele Untersuchungen mit PIXE und der Mikrostrahl [5] haben den selben Prozentsatz ergeben.

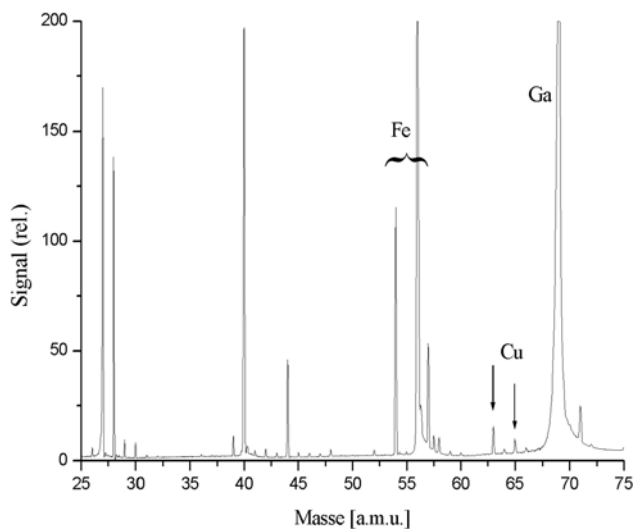


Abb. 4 Untersuchte Stelle mit grünen spots. Deutlich erkennt man die Bestandteile Eisen und Kupfer.

Aluminium, Calcium und Kalium bleiben weiterhin Bestandteil der weißlichen Fläche. Ebenso sind die Silizium- und Siliziumoxidsignale annähernd gleichgeblieben. Es ist jedoch kein Si_2 Dimer vorhanden, was einer nicht kompakten Siliziumschicht entsprechen würde.

In Abb. 5 ist zum Vergleich ein Restgasspektrum dargestellt. Das Restgasspektrum zeigt Hintergrundverunreinigungen auf, die nicht durch den Sputterprozess und damit nicht mit den Oberflächenelementen zusammenhängen.

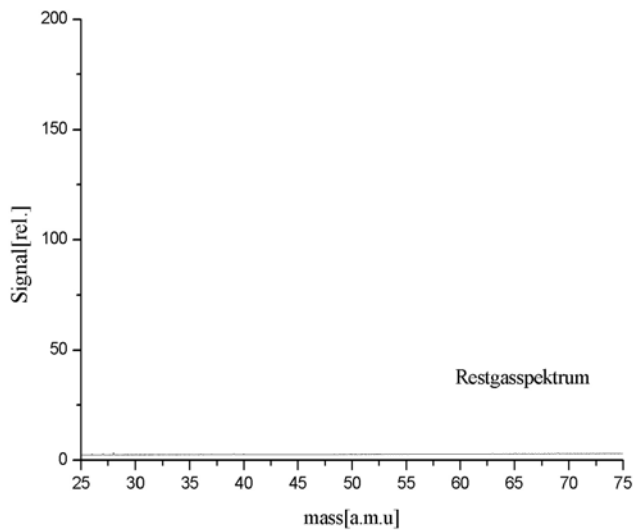


Abb. 5: Restgasspektrum, identisch für beide Messungen

3.1.2 Laterale Elementverteilung

Die grünen spots haben eine Größe, die man mit dem Interferenzmikroskop sehen kann. Eine lateral- und tiefenaufgelöste Analyse gibt Aufschluss über die elementare Zusammensetzung der grünen spots und ihre Umgebung.

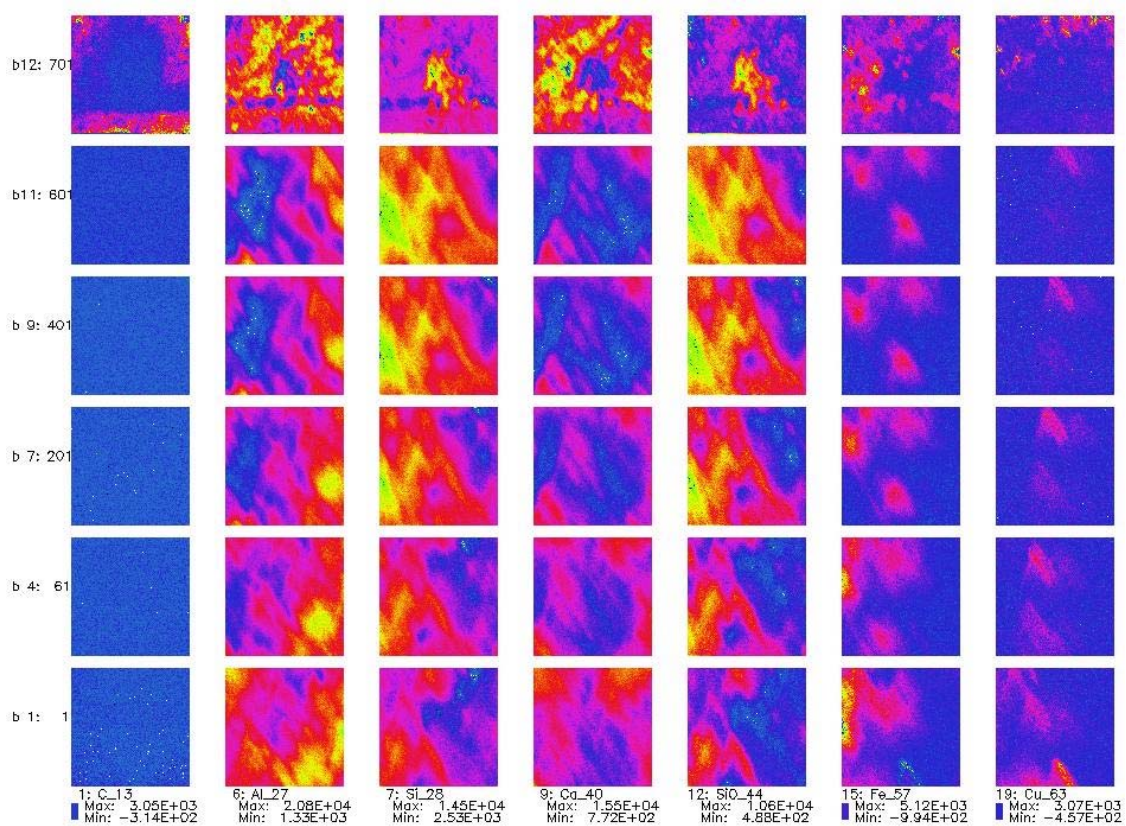


Abb. 6: Falschfarbendarstellung der Elementverteilung des jeweiligen Elements in einer Spalte. Das Element ist unter der Spalte angegeben. Die untersuchte Fläche ist in Reihe Nr. 1-11: 120x150µm², in Reihe Nr. 12: 700x1000µm². Reihe Nr. 12 ist eine Übersichtsaufnahme über den gesputterten Krater.

Analysiert wurde eine Stelle mit weißer Anhaftung und grünen spots. Die Bilder in Abb. 6 stellen den Tiefenverlauf der Elementverteilung von unten nach oben dar. Die Spalten zeigen die Elementverteilung jeweils eines speziellen Elementes. Das Element ist unter der Spalte angegeben. Die Falschfarbenskala ist auf das jeweilige maximale und minimale Signal des Elementes normiert. Die Bereiche sind neben der Angabe des Elementes unter der Spalte zu sehen. Fügt man die Bilder einer Reihe zusammen, bekommt man eine Gesamtverteilung der Elemente auf einer Ebene.

Die erste Spalte zeigt die Verteilung von Kohlenstoff (Isotop ^{13}C). Auf der Übersichtsaufnahme (Reihe Nr. 12) ist die Umgebung um den Sputterkrater mit organischen (kohlenstoffhaltigen) Verbindungen stellenweise bedeckt. Innerhalb des Sputterkraters befindet sich kein ^{13}C . Nach wenigen Sputterschritten ist diese dünne Schicht nicht mehr vorhanden.

Spalte 6 und 7 zeigen annähernd örtlich komplementäres Verhalten der Elemente Aluminium (^{27}Al) und Silizium (^{28}Si). Das Aluminium nimmt in die Tiefe ab, wohingegen das Silizium sowie das Siliziumoxid zunimmt.

Das Kalziumsignal nimmt in die Tiefe ab, es ist ein Bestandteil der weißen Schicht.

Entweder kommt Eisen (es wurde das Isotop ^{57}Fe gewählt, da es sich kaum mit Si_2 überlagert) in separaten kleinen Bereichen vor, oder zusammen mit Kupfer. Auch das Kupfer hat weitgehend elementare Bereiche. Es lassen sich Bereiche mit reinem Kupfer, reinem Eisen und Eisenkupferverbindungen ausmachen.

Verhältnismäßig beträgt der Kupferanteil jedoch nur ca. 20 % des Anteils an Eisen. Die Größe der Kupfer- und Eisenspots entspricht der Größe der grünen spots unter dem Mikroskop.

3.2 Analyse der Keramikscherbe mit goldglänzenden Stellen



Abb. 7: Photographie. Die Probe ist eine grau-schwarz aussehende Scherbe mit glänzenden Stellen.

Die Probe ist eine schwarz aussehend Keramikscherbe mit gold-glänzenden Stellen. Ein Stelle wurde in Probengröße zur Analyse herausgebrochen, das Material ist sehr porös. Das interferenzmikroskopische Bild zeigt Stellen aus reinem Probenmaterial und Stellen mit einer oberflächlichen Anhaftung (siehe Abb. 8). Von der Probe wurde zuerst ein integriertes Flugzeitmassenspektrum aufgenommen, und danach die lateral aufgelösten Elementanalyse vorgenommen.

Aus dem Flugzeitspektrum geht hervor, daß die Probe aluminium- und siliziumhaltig ist. Auf ihrer Oberfläche befinden sich Schwefel und Eisenanteile.



Abb. 8: Photographie. Die Vergrößerung der glänzenden Stellen zeigt ihre Tropfenform und ihre goldene Farbe.

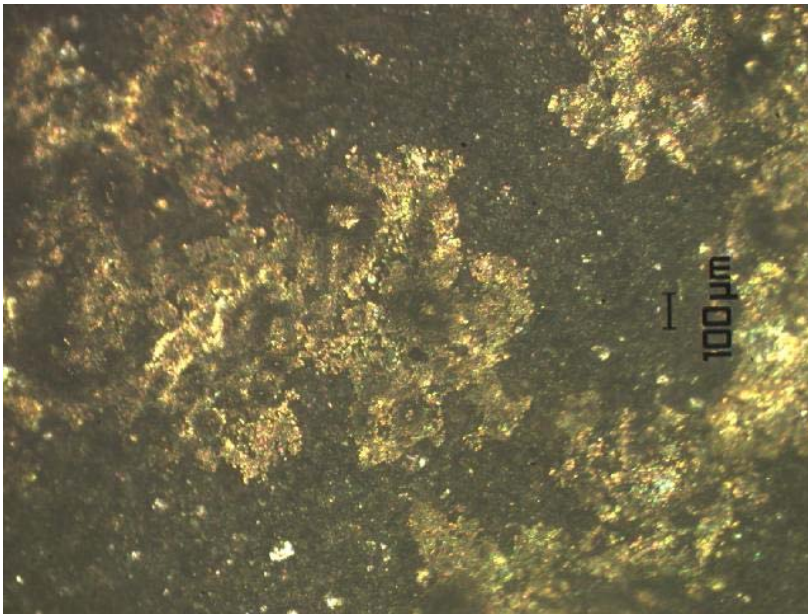


Abb. 9: Interferenzmikroskopische Aufnahme einer Keramikscherbe mit gold-glänzenden Stellen. Die Größe der Stellen betragen mehrere μm und sind mit bloßem Auge zu erkennen.

3.2.1 Laterale Elementverteilung

Die Probe wurde auf einer Fläche von $700 \times 1000 \text{ mm}^2$ lateral aufgelöst dargestellt (siehe Abb. 10). Analysiert wurden die Elemente Aluminium, Silizium, Calcium, Schwefel, Eisen und die Verbindung Schwefel-Eisen. Die analysierte Fläche ist stark strukturiert mit gleichmäßigen Flecken in der Größe von ca. $50 \mu\text{m}^2$ (siehe Reihe Nr. 11). Die Strukturierung von Aluminium und Silizium ist komplementär zu den Strukturen von Schwefel, Eisen und ihren Verbindungen.

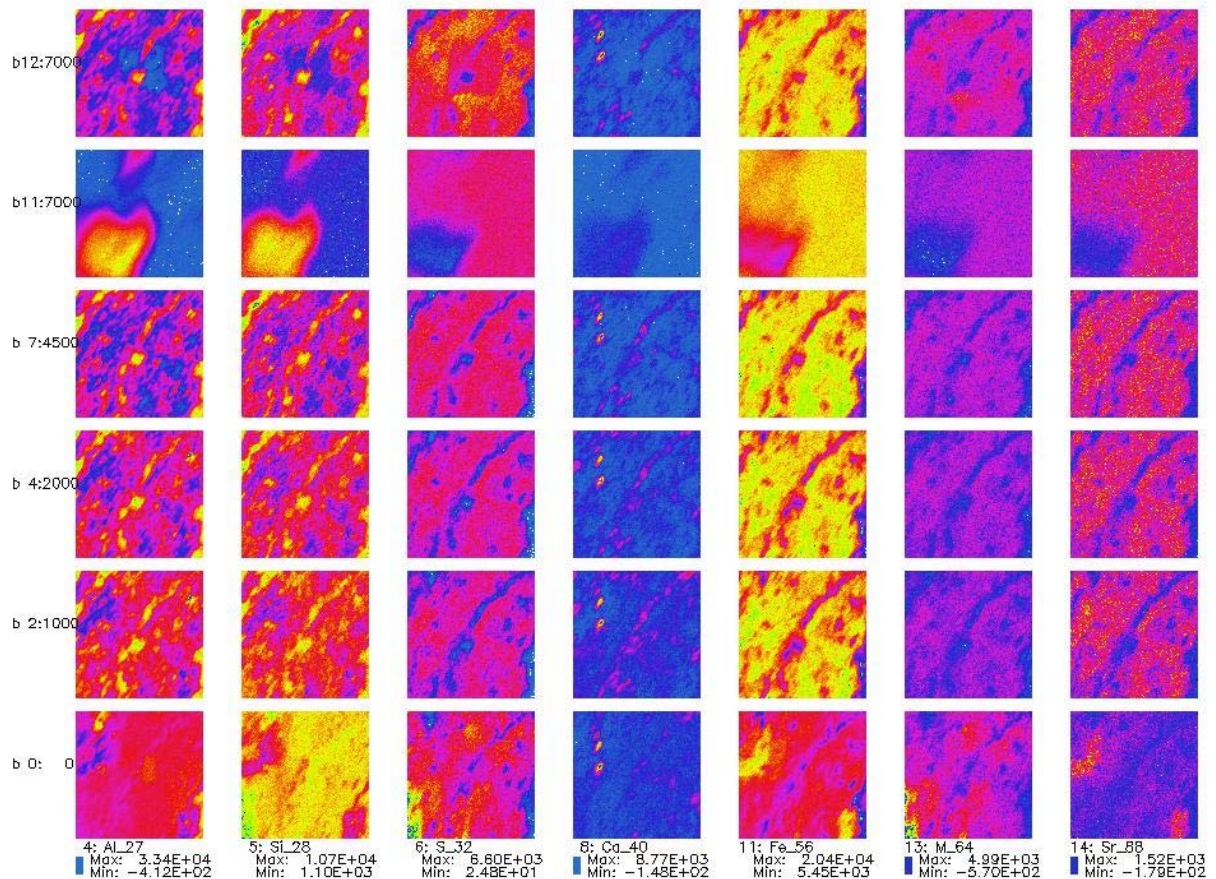


Abb. 10: Reihe 0 bis 7 sind über eine Fläche von $120 \times 150 \mu\text{m}^2$ aufgenommen, Reihe 12 ist eine Ausschnitts-Kontrollmessung von der Größe $700 \times 1000 \mu\text{m}^2$.

Die Bildunterschriften geben jeweils das Element mit ihrer atomaren Masse an. M_64 bedeutet ein Element der Masse 64 und ist Schwefeldioxid, Sr_88 ist ein Eisensulfidisotop FeS mit der Masse 88.

Dazwischen sind einzelne Kalziumkörner in einer Größe von maximal $30 \mu\text{m}^2$ und einige langgezogene Stellen zu finden. Das Kalziumsignal ist komplementär zu den anderen Elementen. Auf der Oberfläche (siehe Zeile Nr. 0) befindet sich locker gebundenes Material. Es enthält mehr Aluminium und Silizium als in den nachfolgenden Schichten und war bereits nach dem ersten Sputterschritten entfernt.

Die gesamte Sputtertiefe ist etwa 2mm tief. Die goldglänzende Schicht ist dicker als 2mm, sie wurde nicht vollständig abgetragen. Aufgrund der Zusammensetzung von Eisen und Schwefel befindet sich Eisendisulfid (FeS_2) auf der Oberfläche. Silizium und Aluminium werden der Scherbe zugeordnet.

4. Zusammenfassung

Die Analyse des Steines ergibt eine Oberflächenanhaftung, bestehend aus einer weißen Schicht aus Siliziumkristallen, die Aluminium enthalten, und auf denen sich kleine grüne spots aus einer kupfer- und eisenhaltigen Verbindung befinden.

Im Falle der Keramikscherben wurde die anhaftende Schicht als das im Volksmund Katzensgold genannte FeS_2 analysiert. Auf Stein Nr. 05 und auf den anderen Scherben befindet sich ebenfalls dieses Eisendisulfid.

Die Analyse stimmt im Rahmen der Analysemethoden mit dem vorhandenen Bericht vom LKA (Landeskriminalamt) überein.

5. Literatur:

[1]<http://frhewww.physik.uni-freiburg.de/snms/homepage/salimov.html>

[2] Untersuchungsbericht, Dr. Schlipf, Landeskriminalamt Baden-Württemberg
<http://www.bsz-bw.de/opus/volltexte/2002/49>

[3] C.H. Becker and K.T. Gillen, *Anal. Chem.* 56, 1671(1984), C.H. Becker, *J. Vac. Sci. Technol. A*5, 1181 (1986), C.H. Becker, S.G. MacKay, and D.G. Welkie, K.T. Gillen, *J. Vac. Sci. Technol. B*10, 380 (1992), M.J. Dyer, L.E. Jusinski, H. Helm, and C. H. Becker, *Appl. Surf. Sci.* 52, 151 (1991)

[4] U. Müller, M. Schittenhelm, R. Schmittgens and H. Helm, *Surf. Interface Anal.* **27**, 904-910 (1999)

[5] Persönliche Mitteilung: Analyse mit PIXE Christian Haug, und Mikrostrahl Reiner Samlenski, Arbeitsgruppe Brenn, Freiburger Albert Ludwigs Universität,

web:<http://www.physik.uni-freiburg.de/~vdg/framede.html>

Albert Ludwigs Universität Freiburg und Freiburger Material Forschungszentrum (FMF)

Abteilung Prof. Dr. H. Helm, Department of Molecular and Optical Physics

Stefanie M. Walz, Dipl.-Physikerin; PD Dr. Ulrich Müller