

# Kapitel 1

## Allgemeine und experimentelle Grundlagen

Der erste Teil dieser Arbeit ist dem Aufbau des Hochdruck-Rastertunnelmikroskops gewidmet. Es sollte ein Instrument geschaffen werden, das es erlaubt, den Übergang von UHV-Bedingungen zu hohen Gasdrücken auf Einkristalloberflächen direkt mit dem STM zu verfolgen und chemische Reaktionen *in situ* zu studieren. In diesem Kapitel werden grundsätzliche Fragen erörtert, die den Neuaufbau motiviert und seine Gestaltung beeinflusst haben, bevor in Kapitel 2 das im Rahmen dieser Arbeit realisierte Konzept diskutiert wird.

Zunächst soll die Rastertunnelmikroskopie als Methode vorgestellt und ihre Relevanz für die Oberflächenchemie verdeutlicht werden, die bisher vor allem in der Ergänzung anderer oberflächensensitiver Methoden im UHV lag. Unter Berücksichtigung anderer experimenteller Ansätze soll dann ein Anforderungsprofil für ein STM-Experiment entwickelt werden, das für Hochdruckstudien geeignet ist.

### 1.1 Rastertunnelmikroskopie: Prinzip und Anwendung

Die Rastertunnelmikroskopie [14] ist ein nicht-optisches Verfahren, das es ermöglicht, elektrisch leitende Oberflächen mit atomarer Auflösung abzubilden. Physikalische Grundlage ist der quantenmechanische Tunneleffekt, der bewirkt, dass beim Anlegen kleiner Spannungen zwischen einer Metallspitze und der zu untersuchenden Probe ein Strom fließt, obwohl sich die beiden Elektroden nicht berühren. Dieser Strom ist extrem abstandsabhängig: In einem eindimensionalen Modell für den Tunnelstrom [15] findet man für kleine Tunnelspannungen  $U_t$  die Beziehung

$$I_t \propto \frac{U_t}{d} \exp\left(-A\sqrt{\phi}d\right).$$

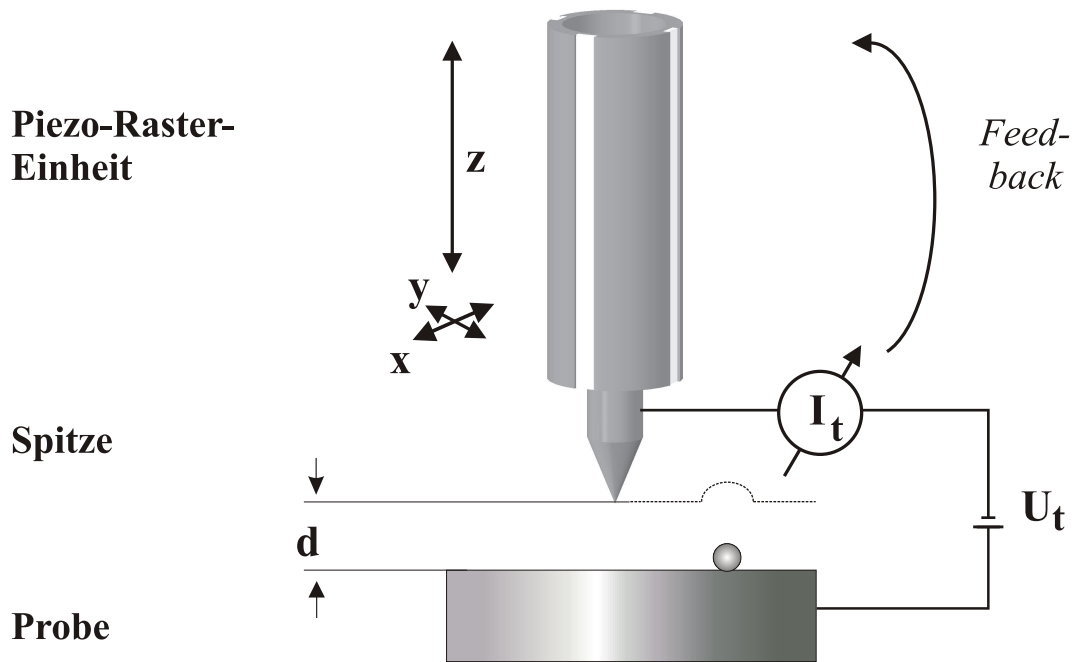
Der Tunnelkontakt zeigt also in dieser Näherung ohmsches Verhalten bezüglich der Tun-

nelspannung und einen exponentiellen Abfall des Tunnelstroms mit dem Abstand  $d$  zwischen den Elektroden und der gemittelten Barrierenhöhe  $\bar{\phi}$ . Die exponentielle Abstandsabhängigkeit ist die Ursache für die atomare Auflösung des Rastertunnelmikroskops, da durch sie in einem stark vereinfachten Bild nur das vorderste Atom der Spitze und das nächste Atom der Probe zum Tunnelstrom beiträgt. Ein realistischeres, dreidimensionales Modell des Tunnelprozesses in einem STM wurde von Tersoff und Hamann aufgestellt [16, 17]. Hauptaussage dieses Modells ist, dass das Rastertunnelmikroskop bei kleinen Tunnelspannungen im weiter unten erklärten *constant-current*-Modus die lokale elektronische Zustandsdichte am Fermi-niveau (LDOS, *local density of states*) abbildet. Da die LDOS nicht nur von der Position der Atomrümpfe, sondern auch sehr stark von den elektronischen Verhältnissen an der Oberfläche abhängt, ist ein STM-Bild immer eine Überlagerung aus topographischen und elektronischen Merkmalen der Probe.

Abb. 1.1 zeigt schematisch die Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops. Um einen Tunnelstrom im Nano-Ampère-Bereich zu erzielen, muss man die Spitze bis auf wenige Ångström an die Probe annähern und eine Tunnelspannung von typischerweise 0.1–2 V anlegen. Die Spitzenposition läßt sich unter Ausnutzung des inversen piezoelektrischen Effekts manipulieren: Ein segmentiertes Piezoröhrchen erlaubt sowohl eine Änderung des Abstands zwischen Probe und Spitze als auch eine laterale Bewegung der Spitze über die Probe. Durch „Abrastern“ der Oberfläche mit der Spitze erhält man ein zweidimensionales Bild der Oberfläche. Die Variation der Tunnelwahrscheinlichkeit mit dem Spitzenabstand und den lokalen elektronischen Eigenschaften der Probe ergibt den Kontrast des Tunnelbildes. Dabei unterscheidet man zwei Betriebsmodi des Rastertunnelmikroskops: Im *constant-current*-Modus wird durch einen Regelkreis (*Feedback* in Abb. 1.1) der Abstand  $d$  immer so verändert, dass der Tunnelstrom  $I_t$  konstant bleibt. Die Stellgröße für die Abstandsänderung wird in diesem Modus als Messgröße verwendet. Alle in dieser Arbeit gezeigten Bilder sind in diesem Modus aufgenommen. Die zweite Betriebsart ist der *constant-height*-Modus, bei dem der Regelkreis offen ist und der Tunnelstrom selbst als Messgröße dient. Dieser Modus wird vor allem bei hohen Rastergeschwindigkeiten (Video-STM) eingesetzt. Weitere wichtige Komponenten jedes STM-Aufbaus sind neben der eigentlichen Rastereinheit vor allem ein geeigneter Grobannäherungsmechanismus, eine effektive Schwingungsdämpfung und die Elektronik für den Regelkreis und die Erfassung der Messwerte [18].

Mit dem STM werden nicht nur die Oberflächenatome der reinen Probe, sondern auch Adsorbate abgebildet. Dies ist die Voraussetzung für die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie bei der Untersuchung von Oberflächenreaktionen. Es sollte erwähnt werden, dass es dabei nicht möglich ist, aufgrund der Abbildungseigenschaften Adsorbataatome chemisch zu identifizieren<sup>1</sup>. Zwar erscheinen auf Metalloberflächen elektropositive, polarisierbare Atome meist als Erhöhungen und kleine, elektronegative Atome meist

<sup>1</sup>Mit inelastischer Tunnelspektroskopie (IETS) können zwar Schwingungsspektren von Adsorbaten aufgenommen werden, dies ist allerdings wegen der hohen Stabilitätsanforderungen nur bei tiefen Temperaturen möglich [19] und daher zur Charakterisierung von Adsorbaten bei oberflächenchemischen Fragestellungen nicht praktikabel.



**Abbildung 1.1:** Prinzipskizze eines Rastertunnelmikroskops. Zwischen Spitze und Probe wird die Tunnelspannung  $U_t$  angelegt, es fließt ein Tunnelstrom  $I_t$ , der exponentiell mit dem Spitze-Probe-Abstand  $d$  abfällt. Mittels einer Rastereinheit aus einem piezoelektrischen Material läßt sich der Abstand  $d$  regeln und die Spitze lateral über die Probenoberfläche bewegen. Im *constant-current*-Modus wird der Abstand  $d$  durch ein Feedback so nachgeregelt, dass der Tunnelstrom immer konstant bleibt.

als Vertiefungen [20], doch dies erlaubt keine eindeutige Identifizierung, zumal auch der Spitzenzustand einen starken Einfluss ausübt. Das übliche Vorgehen ist deshalb, die auftauchenden Oberflächenspezies zunächst in reinen Phasen zu präparieren und sie bei der Reaktion entweder aufgrund typischer Überstrukturen oder anhand der Abfolge der experimentellen Schritte zu identifizieren. Typischerweise werden Titrationsexperimente durchgeführt, d.h. ein Adsorbat des einen Reaktionspartners wird durch Dosieren des anderen Reaktionspartners abreagiert. Der Fortgang der Reaktion kann somit am Bedeckungsgrad eines Reaktanden abgelesen werden.

Mit solchen STM-Experimenten können lokale Informationen über atomare Prozesse gewonnen werden. Es kann z.B. beobachtet werden, ob und wo Adsorptions- und Dissoziationsprozesse stattfinden. Aus statistischen Auswertungen von STM-Daten können Diffusionskonstanten [21] und Aktivierungsenergien [22] extrahiert werden. Die räumliche Verteilung der Adsorbate spielt dabei für den Reaktionsmechanismus eine große Rolle, z.B. wenn Inselbildung auftritt oder die Reaktion nur an aktiven Zentren abläuft. Eine umfassende Diskussion weiterer Aspekte von STM-Studien katalytischer Reaktionen und viele Beispiele finden sich in [23].

Der Einsatz von STM ist nicht auf Vakuumbedingungen beschränkt, sondern auch an Luft und sogar in Flüssigkeiten möglich [24]. Prinzipiell stellt sich allerdings die Fra-

ge, welchen Einfluss ein erhöhter Druck auf den Tunnelprozess hat. Dazu soll zunächst exemplarisch für Stickstoff abgeschätzt werden, wie wahrscheinlich es ist, bei Normaldruck und Raumtemperatur ein Gasteilchen zwischen Spitze und Probe zu finden. Der Tunnelspalt soll bei den folgenden Überlegungen durch ein würfelförmiges Volumen mit  $10 \text{ \AA}$  Kantenlänge dargestellt werden. Die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  eines  $\text{N}_2$ -Moleküls beträgt bei Raumtemperatur  $\bar{v} = \sqrt{3kT/m} \approx 500 \text{ m/s}$ , zum Durchqueren des Tunnelspaltes benötigt es also etwa  $2 \text{ ps}$ . Wenn das Gasteilchen zwischenzeitlich physisorbiert, erhöht sich die Verweilzeit im Tunnelspalt bei einer angenommenen Physisorptionsenergie von  $\sim 100 \text{ meV}$  und einer Versuchsfrequenz von  $\nu = 10^{13} \text{ Hz}$  bei Raumtemperatur auf  $5 \text{ ps}$ . Da ein tunnelndes Elektron im Durchschnitt nur  $10^{-16} \text{ s}$  in einem Tunnelspalt von  $\sim 5 \text{ \AA}$  verbringt [25, 24], bewegt sich das tunnelnde Elektron also auf jeden Fall in einem zeitlich konstanten Potential. Die Dichte  $\rho$  der Stickstoffatmosphäre beträgt  $\rho = N/V = p/kT \approx 2.4 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . Damit beträgt die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in dem  $1000 \text{ \AA}^3$  großen Tunnelspaltvolumen zu finden, nur  $2.4 \%$ , wenn man Physisorption vernachlässigt und  $6 \%$  für den Fall, dass die Gasteilchen physisorbieren. Bei der großen Mehrheit der Tunnelprozesse handelt es sich also um normales Vakuumtunneln. Für den Fall, dass sich während des Tunnelprozesses ein Gasteilchen im Tunnelspalt befindet, sind zwei Einflüsse auf den Tunnelprozess denkbar: Zum einen kann die Tunnelbarriere durch eine Polarisierung des im Tunnelspalt befindlichen Teilchens abgesenkt werden. Dieser Effekt ist bei der geringen Polarisierbarkeit der meisten Gase zu vernachlässigen, spielt aber in elektrochemischen STMs, wo der Elektrolyt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze sehr effektiv abschirmt, eine große Rolle [26]. Als zweiter Effekt ist resonantes Tunneln durch lokalisierte Zustände des Gasteilchens denkbar [27, 28, 29]. Bei diesem Prozess ist die Tunnelbarriere zwischen Spitze und Probe nicht strukturlos, sondern enthält zusätzliche lokale Minima aufgrund der elektronischen Zustände des dazwischen vorhandenen Gasteilchens. Auch hier kommt es zu einer Absenkung der effektiven Tunnelbarriere bzw. einer Reduzierung der effektiven Tunneldistanz. Dieser zweite Prozess erscheint wesentlich wahrscheinlicher als der erste, allerdings wird er sich kaum auf das Messsignal auswirken: Jedes Gasteilchen verbringt nur eine Zeit im Pikosekundenbereich im Tunnelspalt, und die Auftrefferate  $\nu$  der Gasteilchen auf den obigen Modelltunnelkontakt in Form eines  $10 \text{ \AA}^3$ -Würfels liegt in der Größenordnung  $\nu \approx 11 \text{ GHz}$ . Angesichts einer Abschneidefrequenz des I/V-Konverters von  $100 \text{ kHz}$  (bzw. einer Abschneidefrequenz der gesamten Regelschleife von ca.  $1 \text{ kHz}$ ) und der Tatsache, dass  $94\text{--}98 \%$  der Tunnelprozesse durch einen Vakuumtunnelkontakt erfolgen, ist eine Beeinträchtigung der Messung durch die Anwesenheit einer Gasatmosphäre unwahrscheinlich. Eine Ausnahme bilden Fragen der Spitzenstabilität, die in Abschnitt 1.4 angesprochen werden.

Bei STM-Experimenten an Luft sind gelegentlich Höhenverzerrungen beobachtet worden, die aber auf Kapillarkräfte aufgrund eines Wassermeniskus' zwischen Spitze und Probe zurückgeführt werden [30]. Solche Effekte sind bei den hier betrachteten Experimenten nicht aufgetreten, da mit trockenen Gasen gearbeitet wurde.

## 1.2 Hochdruckmessungen und Reaktorkonzepte

Zum Studium von Hochdruckeffekten sind nicht in allen Fällen *in-situ*-Methoden erforderlich. Während reversible Prozesse wie die Stabilisierung spezieller Hochdruckspezies nur mit echten *in-situ*-Methoden nachgewiesen werden können, sind Änderungen in der Katalysatormorphologie meist auch im UHV stabil. In der Literatur finden sich viele Beispiele für Versuche, das Verhalten von Katalysatoren bei hohen Drücken durch eine Kombination von Reaktorzellen mit UHV-Anlagen zu verstehen. Dabei werden die Proben meist im UHV vor und nach der Reaktion mit Oberflächenmethoden charakterisiert, während unter Hochdruckbedingungen mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie Reaktionsraten gemessen werden [31, 32, 33]. Viele der in [32] und [33] genannten Designkriterien sind auch für die Konstruktion eines Hochdruck-STMs relevant, insbesondere wenn man ebenfalls von einer nachgeordneten Analytik Gebrauch machen möchte.

### 1.2.1 Reaktortypen

Die UHV-Kammern müssen über Methoden zur Probenpräparation und -charakterisierung verfügen. Der Hochdruckreaktor kann entweder komplett in die UHV-Kammer integriert (*internal-isolation-* oder *pressure-cup*) oder durch einen Probentransfer getrennt sein (*external-isolation-chamber*). Eine Mittelweg ist ein Reaktor mit einem Transferstab und differentiell gepumpter Dichtung zwischen Reaktor und UHV-Kammer (*sliding-seals-reactor*). Ein Nachteil des *pressure-cup*-Konzepts ist, dass der gesamte Reaktor nach Beenden des Hochdruckexperiments in die Vakuumkammer ausgast und so die Vakuumqualität verschlechtert. Der Vorteil ist, dass die Zeit bis zum Einsatz der UHV-Methoden sehr kurz ist und das Risiko einer Rückbildung der zu untersuchenden Hochdruckphänomene geringer als bei einem langwierigen Transfer. Insbesondere wenn unter Hochdruckbedingungen Spezies vorhanden sind, die im Vakuum schnell wieder desorbieren, ist eine kurze Abpump- und Transferzeit für den Einsatz einer nachgeordneten Analytik unabdingbar.

Alle diese Reaktortypen können für Durchflussbetrieb (*flow reactor*) oder für einen geschlossenen Betrieb (*batch reactor*) ausgelegt werden. Zum Messen von Reaktionsraten ist der Durchflussbetrieb vorzuziehen. Insbesondere bei Reaktionen mit hohen Umsätzen ist dies möglich und verhindert einen grossen Einfluss der Rückreaktion. Außerdem garantiert der ständige Durchfluss eine gute Durchmischung der Gase. Nachteil eines Durchflussbetriebes ist, dass die Probe ständig neuem Gas ausgesetzt ist, so dass sich Verunreinigungen des Gases gegebenenfalls schneller auf der Probe anreichern als beim *batch*-Betrieb.

### 1.2.2 Reaktorvolumen

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Wahl des Reaktorvolumens, wobei mehrere Faktoren eine Rolle spielen: Ein kleiner Reaktor hat eine geringere Oberfläche, die im Vakuum weniger ausgast und auch unter Hochdruckbedingungen weniger Kontamination der Atmosphäre verursacht. Ebenso sind die unvermeidbaren Verunreinigungen der Reaktionsgase

bei einem kleinen Volumen absolut gesehen in geringerer Menge vorhanden als in einem grossen Volumen. Auch zur Messung von Reaktionsraten muss das Reaktorvolumen minimiert werden: Die Zeitkonstanten sind kürzer, die Produktkonzentrationen höher, was besonders bei kleinen Probenoberflächen wichtig ist. Bei Reaktionen mit kleinen Umsätzen ( $< 10^{-5}$  Mol./ (Platz  $\cdot$  s)) ist der *batch*-Betrieb notwendig, da die Reaktionsprodukte erst durch Anreicherung detektierbar werden [34]. Möchte man bei einem *batch*-Reaktor die Gaszusammensetzung quantitativ erfassen, müssen Vorkehrungen getroffen werden, um Temperatur- und Konzentrationsgradienten zu vermeiden. Auch hier ist die Größe des Reaktors entscheidend: Bei Atmosphärendruck ist selbst bei Berücksichtigung von Konvektion nicht damit zu rechnen, dass der Reaktor sich in 100 s auf Längen  $> 5$  cm durchmischt [32]. Ein zu kleines Reaktorvolumen kann allerdings dazu führen, dass sich der Druck bei der Entnahme von Gasproben merklich ändert. In der Realität werden sowohl für Durchflussreaktoren als auch für *batch*-Reaktoren Volumina im Bereich von einigen zehn Milliliter gewählt. Solch kleine Volumina sind bei der Integration von *in-situ*-Methoden allerdings nur schwer zu realisieren.

### 1.2.3 Materialauswahl

Die hohen Reinheitsanforderungen bei hohen Drücken machen auch eine besonders sorgfältige Auswahl der verwendeten Materialien notwendig. Normale UHV-Kammern bestehen aus Edelstahl, das Nickel enthält und z.B. in Kontakt mit CO bei erhöhten Temperaturen flüchtige Nickelcarbonyle freisetzen kann, die zu einer Nickelkontamination der Probe führen. Abhilfe schafft eine Vergoldung der Reaktorzelle [34], ein Reaktor aus Glas [35] oder auch Kupferrohre [36] und Probenhalter aus Saphir [37]. In besonders reaktiven Umgebungen kann es auch von Vorteil sein, die gelegentlich in UHV-Ventilen verwendeten Viton-Dichtungen durch Kalrez zu ersetzen [38]. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Gasreinigung. Auch hochreine Gase enthalten noch Verunreinigungen, die z.B. mit glaswollegefüllten, stickstoffgekühlten Fallen [39] oder Zeolithfallen [40] entfernt werden können. Die genaue Prozedur hängt jedoch von den verwendeten Gasen und der untersuchten Reaktion ab.

Bei vielen Reaktorkonzepten wird durch Zugabe eines Inertgases ein konstanter Gesamtdruck hergestellt. Dies kann prinzipiell aber die Kinetik des untersuchten Prozesses verändern, da das Bombardement der Oberfläche mit diesen Inertgasmolekülen Reaktionsschritte beschleunigen kann [41], z.B. die Dissoziation adsorbierter Spezies.

## 1.3 *In-situ*-Methoden

In den letzten Jahren sind verstärkt Anstrengungen unternommen worden, Proben direkt bei hohen Drücken (d.h. bis ca. 1 bar) zu untersuchen. Neben STM gibt es dabei nur relativ wenige hochdruckgeeignete Oberflächenmethoden.

Viele der klassischen Oberflächen-Verfahren arbeiten mit gebeugten oder emittierten Elektronen. Mit steigendem Druck  $p$  sinkt ihre mittlere freie Weglänge  $\lambda = 4kT/(p\sigma)$  und

beträgt bei Atmosphärendruck für niederenergetische Elektronen (10-50 eV,  $\sigma = \sigma(E)$ ) nur noch wenige hundert Nanometer [42]. Deshalb sind Verfahren, die auf die Detektion von freien Elektronen angewiesen sind, im Allgemeinen nicht anwendbar. Durch differentiell gepumpte Elektronenoptiken und kurze Detektor-Proben-Abstände gelingt es jedoch zum Beispiel, XPS bis hin zu Reaktordrücken von ca. 10 mbar durchzuführen [43]. Auch bei anderen Methoden wie TDS kann der Druckbereich prinzipiell durch differentiell gepumpte Detektorsysteme bis in den Bereich von einigen Millibar erweitert werden.

Für noch höhere Drücke sind in den letzten Jahren vor allem optische Verfahren zum Einsatz gekommen. Besonders geeignet für oberflächenchemische Fragestellungen ist dabei SFG (*sum frequency generation*) [44, 45], eine schwingungsspektroskopische Methode, die sich bis zu Drücken von  $10^3$  torr bewährt hat. Im Gegensatz zu normaler Infrarot-Absorptionsspektroskopie wird ein SFG-Signal nicht durch ein Gasphasensignal gestört, da die Summenfrequenzerzeugung ausschließlich an der Oberfläche stattfindet.

Die Rastertunnelmikroskopie kann prinzipiell bei beliebig hohen Drücken angewandt werden und somit die gleichen Fragestellungen abdecken wie im UHV. Zusammen mit den anderen *in-situ*-Methoden steht also inzwischen auch bei hohen Drücken ein ganzes Spektrum von Verfahren zur Charakterisierung von Katalysatoren zur Verfügung.

## 1.4 Anforderungen an ein Hochdruck-STM

Wie aus den Beispielen in der Einleitung hervorgeht, ist die Rastertunnelmikroskopie beim Studium von Hochdruckphänomenen die Methode der Wahl, wenn Änderungen der Katalysatormorphologie, Oberflächenrekonstruktionen, neue Adsorbatphasen oder Oberflächenspezies auftreten. Besonders in den letzten beiden Fällen sind Transfermethoden wie in Abschnitt 1.2 häufig nicht ausreichend, weil die Hochdruckspezies im UHV unter Umständen desorbiert, bevor eine Messung durchgeführt werden kann. Auch bei einem Hochdruck-STM ist es wünschenswert, von einer UHV-Analytik nach Abschluss der Hochdruckexperimente Gebrauch machen zu können. Der Vorteil eines kombinierten Hochdruck/UHV-Experiments ist, dass direkt mit dem STM geprüft werden kann, ob die unter Hochdruck beobachtete Phase im UHV stabil ist (vgl. Abschnitt 6.3). Dadurch ist die Schnelligkeit des Transfers nicht so wichtig wie bei den oben erwähnten Experimenten.

Hauptanforderung an ein Hochdruck-STM ist, dass eine Einkristallprobe sauber präpariert und charakterisiert werden kann, um sie dann sowohl im UHV als auch bei hohen Drücken mit dem STM zu untersuchen. Außerdem sollte es möglich sein, Gasproben aus der Hochdruckzelle zu entnehmen und zu analysieren. Zusätzlich ist es wünschenswert, die Hochdruckzelle wieder evakuieren zu können, um die Probe im UHV mit dem STM weiter zu untersuchen. Die Entscheidung über das Reaktorkonzept hängt in weiten Teilen vom verwendeten STM-Typ ab.

### 1.4.1 Andere Hochdruck-STMs

Bei den bisher realisierten Hochdruck-STM-Experimenten [46, 47, 48, 49] handelt es sich mit Ausnahme des „*Reactor-STM*“ aus der Gruppe Frenken [47] um *batch*-Reaktoren in Kammern mit Volumina von 1-2l. Bei dem „*Reactor-STM*“ befindet sich im Gegensatz zu den anderen Aufbauten nicht das ganze STM, sondern nur die Tunnelspitze, die durch eine Goldfolie abgedichtet wird, innerhalb des nur 0.3 ml großen Reaktorvolumens. Der Reaktor wird im Durchflussmodus betrieben, so dass simultan zur Rastertunnelmikroskopie Umsatzraten mit einem Gaschromatographen gemessen werden können. Diese Möglichkeit gibt es bei den anderen Aufbauten nicht. Allerdings wurde mit dem „*Reactor-STM*“ bisher keine atomare Auflösung erzielt.

### 1.4.2 STM-Komponenten und Spitzenmaterialien

Zusätzlich zu den oben diskutierten Anforderungen an den Reaktor kommen die an das STM selbst. Ist es ganz im Reaktorvolumen enthalten, muss auch hier auf die Materialauswahl geachtet werden. Die Materialien dürfen selbst nicht katalytisch aktiv sein und müssen unter Reaktionsbedingungen stabil bleiben, sowohl chemisch als auch thermisch. Insbesondere gilt das für die Tunnelspitze selbst. In den Aufbauten in der Literatur wurde bei hohen Drücken mit Pt/Rh-Spitzen [50], Pt/Ir-Spitzen und Goldspitzen [48] und Wolframspitzen [49] experimentiert. Dabei erwiesen sich Wolframspitzen für CO- und Wasserstoff-Atmosphären besonders geeignet, Pt-Legierungen für Sauerstoff und Wasserstoff. Gold ist chemisch in all diesen Atmosphären stabil, jedoch mechanisch weit weniger belastbar als andere Materialien. In dieser Arbeit wurde mit Wolframspitzen gearbeitet, mit denen entgegen den Erfahrungen in der Gruppe Salmeron [48] auch in einer Sauerstoffatmosphäre stabile Tunnelbedingungen erzielt wurden.

### 1.4.3 Gesamtkonzept

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Experiment aufgebaut werden, mit dem sich Prozesse bei hohen Drücken mit atomarer Auflösung verfolgen lassen. Deshalb stand die Stabilität des Mikroskops im Vordergrund, während die exakte Messung von Reaktionsraten zweitrangig war. Deshalb wurde ein *external-isolation-chamber*-Konzept mit einem *batch*-Reaktor realisiert, bei dem das STM komplett in der Druckzelle enthalten ist. So konnte ein schon bisher in der Gruppe bewährtes Mikroskopkonzept ohne tiefgreifende Änderungen übernommen werden. Wie sich in Teil II zeigt, wird mit diesem Mikroskop auch bei hohen Drücken atomare Auflösung erzielt. Da das ganze STM Teil des Reaktors ist, mussten allerdings nicht nur die Materialien des Reaktors, sondern auch die des Mikroskops selbst auf ihre Hochdruckverträglichkeit geprüft werden. Für Experimente bei höherer Temperatur sind auch Fragen der thermischen Stabilität wichtig, die im nächsten Kapitel angesprochen werden. Auf die Integration weiterer *in-situ*-Methoden wurde verzichtet, es stehen aber Standard-UHV-Methoden zur vorgelagerten und nachgeordneten Analytik zur Verfügung.