

極薄水膜内の固液界面の原子スケール周波数変調 AFM 観察

Atomic Resolution FM-AFM Imaging on Solid Surfaces Covered with Thin Water Layers

新井 豊子

Toyoko Arai

金沢大学理工研究域数物科学系

要旨 大気型周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を用いて, KBr(001), NaCl(001), mica(001) 表面の原子分解能観察に成功した。これらの成功の鍵は、環境湿度を上げ、試料表面に数 nm の水膜を制御して形成させたことである。すなわち、この観察は大気 (ガス) 中にある固体表面ではなく、固液界面を観察したことになる。極薄水膜中の観察では、液中では困難な易溶性のイオン結晶の原子分解能観察を可能にした。また、カンチレバーが大気中にあるため、探針先端が水膜中に入ってもカンチレバーの Q 値は数百のオーダーを維持し、FM-AFM で高分解能が期待できる。

キーワード : FM-AFM, 極薄水膜, 水固体界面

1. はじめに

周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) は、1991 年に原理が提案され¹⁾、1995 年に超高真空 (UHV) 中で、Si(111)7×7 再構成表面の真の原子分解能観察に成功した^{2,3)}。これ以降、急速に半導体、金属、絶縁体までも原子分解能で AFM 観察が可能になった⁴⁾。UHV 中の FM-AFM では、探針試料間に働く化学結合力の平衡距離よりも僅かに遠方の距離の引力をプローブとして用いることが多いため、非接触原子間力顕微鏡 (nc-AFM) とも呼ばれる。現在、UHV 中の FM-AFM は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) と共に、原子分解能で平面試料を観察可能な走査型プローブ顕微鏡 (SPM) として、広く普及するに至っている。

では、UHV 環境の次に原子分解能 AFM 観察を可能にする環境は何か？カセンサー (一般的には、Si や水晶などで作られたカンチレバー) の共振周波数の変調を検出する FM 法では、原理的に振動特性の Q 値が高い方が小さな周波数変化を検出できる。よって、UHV 中で、Q 値が数万になる Si カンチレバーの Q 値が、1 桁程度まで激減する水中環境よりも、数百から数千の Q 値を示す大気環境や制御ガス環境で、真の原子分解能 FM-AFM 像が得られるのではないかと期待された。我々は、Q 値を高めるために、水分量を 0.1 ppm 以下まで下げ、乾燥窒素で満たされたグローブボックス内で、試料やカンチレバーを加熱するなどして、吸着水を無くすことを試みた。しかしながら、いっこうに原子像は得られなかった。一方で、2005 年に、水中でマイカ表面の原子分解能

FM-AFM 像が取得された⁵⁾。これ以後の水中での FM-AFM の発展に関しては、本特集の他の記事に譲る。

近年、我々は、乾燥ガス中での試みから一転させ、大気中で環境湿度を上げ、親水性固体表面に数 nm の極薄水膜を形成した固体表面、水膜 / 固体界面の原子分解能 FM-AFM 像観察に成功した⁶⁾。固液界面には電気二重層が形成され、電気二重層内のイオン、媒質分子のコンダクタンス (移動速度) は溶液バルク中よりも遅い。また、液と気体 (空気) の界面も溶液バルクとは異なる。そのため、溶液バルクから続く固液界面と、気液界面から続く水膜 / 固体界面は、似た構造をとるが、異なる特質を持つ可能性もある。本稿では、極薄水膜中の FM-AFM 観察と、大気中および液中観察との差異を考察し、極薄水膜内の固体表面・界面の原子分解能解析の現状と可能性について述べる。

2. 装置

本稿で示される結果は、主に島津製作所製の大型 FM-AFM (SPM-8000FM) 開発過程のプロトタイプ機を用いて得た。FM-AFM を恒温槽 (三菱電機エンジニアリング社, CN-40A) 内に設置し、測定時の庫内温度を 25°C に制御した。湿度を上げた実験では、純水を入れたビーカーを恒温槽内に置き、湿度を 70–85% にした。

2-1 カンチレバーの Q 値とノイズ

カンチレバーは、Nanosensors 社製 Al 背面コート Si カンチレバー (バネ定数 : 30–40 N/m, 固有振動数 : 250–350 kHz) を用いた。使用前に、UV オゾンクリーナー (Filgen 社, UV253) で、カンチレバーの有機汚染物を除去するとともに Si 探針を酸化し探針を親水性にした。

〒920-1192 石川県金沢市角間町

2016年5月9日受付, 2016年6月19日受理

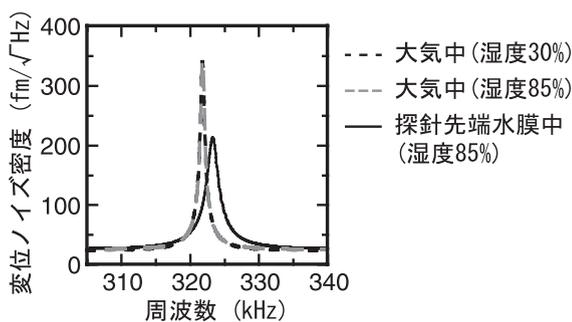


図1 カンチレバーの熱振動スペクトル. 黒点線: 湿度 30% の大気中, 灰点線: 湿度 85% の大気中, 黒実線: カンチレバーは湿度 85% の大気中にあり, 探針先端のみ KBr 表面に形成された水膜中にある. 測定温度: 25°C.

環境湿度の差, および, 探針先端が水膜中にある時のカンチレバーの Q 値とノイズを測定するため, カンチレバーの熱振動スペクトルを測定した (図 1). 図 1 の縦軸は変位ノイズ密度に換算した. この測定から得られた各環境条件におけるカンチレバーの共振周波数, Q 値, 変位ノイズ密度のホワイトノイズ成分 (n_d) を表 1 にまとめた. カンチレバー全体が大気中にある時は, 湿度が 30%, 85% で, Q 値, 変位ノイズ密度ともほぼ同じであった. 湿度 85% の環境で, 探針先端の 1 nm 程度を水膜中に浸すと, 変位ノイズ密度には大きな変化はないが, 共振周波数は 1.4 kHz 程度高くなり, Q 値は 560 から 220 に減少した. 同じカンチレバー全体を水中に浸けて Q 値を測定すると 5 ~ 10 程度であった. 探針先端だけでも水中に浸すと Q 値は減少するが, 水中測定と比較すると Q 値の減少は少ない.

カンチレバーの振動振幅が 1 nm 程度以下の小振幅の FM-AFM 法において計測される周波数シフト (Δf) と探針試料間に働く相互作用力 (F_{ts}) の距離微分 ($k_{ts} = -\frac{dF_{ts}}{dz}$) との関係は

$$k_{ts} = \frac{2k}{f_0} \Delta f \quad (1)$$

と近似できる. ここで, k はカンチレバーのバネ定数, f_0 は固有振動数である. FM-AFM 測定で問題となるノイズは, 測定系ノイズ (N_{def}), オシレーターノイズ (N_{osc}), 熱ノイズ (N_{th}) であり, 総ノイズ (N_{total}) は次式で表される^{7,8)} (力微分と同じ次元 [N/m] で表した).

$$N_{total} = \sqrt{(N_{def})^2 + (N_{osc})^2 + (N_{th})^2} = \sqrt{\frac{8k^2 n_d^2 B^3}{3f_0^2 A^2} + \frac{2k^2 n_d^2 B}{Q^2 A^2} + \frac{4kk_B T}{\pi f_0 Q A^2}} \quad (2)$$

ここで, B は計測帯域, A は振動振幅, Q は Q 値, T は温度, k_B はボルツマン定数である. 各条件で得られた f_0 , Q , n_d と, 本実験で用いた $A = 0.4$ (nm), $k = 40$ (N/m), $B = 1000$ (Hz) を式 (2) に代入して算出される N_{def} , N_{osc} , N_{th} , N_{total} も表 1 に載せた. 本実験では大気中でも, 探針を水膜中に浸けた場合も n_d が十分に低減されており, 総ノイズは熱ノイズにより制限されている.

3. 極薄水膜

本稿で扱う極薄水膜とは, 固体表面に吸着している数個の水分子からなる 1 nm 程度の吸着水膜から, 10 nm 以下の水膜と定義する. 水膜中に溶解したイオン等を含んでいても水溶液と呼ばず, 水膜と呼ぶこととする. 水膜の厚さは, 探針が水膜の外にある位置から, 極近傍の剛体斥力が働く位置まで, Δf -距離曲線を取得して調べた. 水膜上面に探針先端が接触すると, 振動周期の間に探針先端が水膜中に入り出す不安定な挙動をするなど Δf -距離曲線は不連続になる. Δf -距離曲線が不連続になる位置を水膜上端として, 剛体斥力が働く位置までの距離を水膜厚さとする. 現在までに我々が固体水膜界面の原子分解能観察に成功した試料は, KBr(001), NaCl(001), mica(001) であり, 原子分解能観察したときの水膜厚さは, 1.5–6 nm であった. これは一例であり, 一般論として最適水膜厚さを議論できないが, 最適水膜厚さは, カンチレバーの振幅とバネ定数, 探針先端の親・疎水性, 水膜中に溶解しているイオン種, イオン濃度などに依存すると考えている.

水膜内の試料表面および固液界面の構造を議論する前に, 極薄水膜の特性について述べておく. 図 2 (a) に, 1–2 nm 程度の極薄水膜が形成されている KBr(001) 表面の FM-AFM 像を示す. FM-AFM 像は, 負の周波数シフト ($\Delta f = -48$ Hz) 一定制御の高さ (z) 像である. この時, 探針先端は常に水膜の外に有り, 探針と水膜間には引力が働いている. 像中の線 A-A' の断面像 (図 2 (b)) から, 高さ像は単原子ステップを, 単原子高さ: 0.33 nm の段差として描き出しており, ステップで区切られたどのテラス面上にも同じ厚さの極薄水膜が存在し, この厚さの水膜では水の表面張力や, 重力の影響は無視できる. また, 探針を KBr 表面に衝突させ, 数 nm

表 1 カンチレバーの Q 値とノイズ

	f_0 [Hz]	Q 値	n_d [fm/√Hz]	N_{def} [N/m]	N_{osc} [N/m]	N_{th} [N/m]	N_{total} [N/m]
大気中 (湿度 30%)	321,820	550	24	3.9×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.7×10^{-3}	2.8×10^{-3}
大気中 (湿度 85%)	321,840	560	25	4.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.7×10^{-3}	2.7×10^{-3}
水膜中 (湿度 85%)	323,240	220	27	4.3×10^{-4}	5.5×10^{-4}	4.3×10^{-3}	4.3×10^{-3}

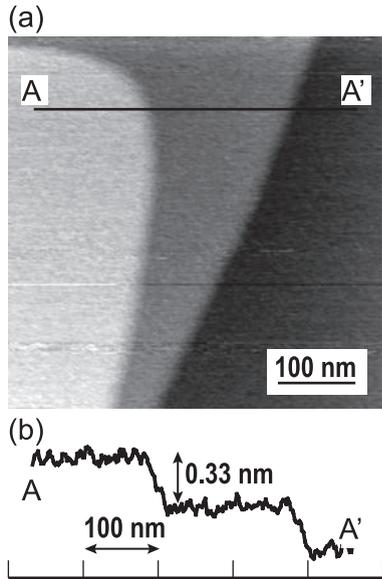


図2 (a) 極薄水膜が形成された KBr(001) 表面の周波数シフト一定制御 FM-AFM 像 (高さ像). (b) A-A' 断面像. $\Delta f = -48$ Hz. KBr の格子定数は 0.66 nm であり, KBr(001) 面の単原子ステップ高さは 3.3 Å である.

の凹凸を形成すると, 時間と共に KBr の表面積を減らすように凸部の KBr は極薄水膜中に溶解し山は低くなり, 凹部では析出が優位になって谷は浅くなる. すなわち, 極薄水膜中もイオンは移動できる.

4. KBr(001) 水膜界面の FM-AFM 観察

(001) 面で劈開した KBr 試料を 80% 以上の高湿度環境に 1-2 時間程度置くと, KBr の潮解性により, KBr 上に 5 nm 程度の KBr 飽和水膜が形成される. この水膜が形成された KBr(001) 表面の Δf 像 (弱い Δf 一定制御をかけた疑高さ一定制御 FM-AFM) を多く取得した結果, 2 種類に大別できる原子分解能像が得られた (図 3 (a) (b)). 平均 Δf は正の値で, 探針試料間の相互作用合力は斥力である. 像の輝点は Δf が大きな点を表し, 明るいサイトでは暗いサイトよりも

探針に強い斥力が働いている. 図 3 (c) に KBr(001) 表面の原子構造モデルを示す. 図 3 (a) (b) どちらの像も, $[100]$, $[010]$ 方向に沿って, KBr の格子定数に等しい 0.66 nm 周期で輝点が観察された. すなわち, それぞれの像の中で輝点は, KBr(001) 表面の K^+ または Br^- サイトを示している. さらに, 図 3 (a) に示した像は, $[110]$ と $[\bar{1}10]$ 方向に輝点が繋がっている. 以後この種類の像をメッシュ型像と呼ぶ. また, 図 3 (b) に示した像は, 孤立した輝点であるので, 孤立型像と呼ぶ. この 2 つの種類の变化は, 探針試料間距離を徐々に変化させることでは起こらず, 探針試料間距離を反映した変化ではない. 探針が変化したとき, 像タイプが変化した.

3.1×3.1 nm の走査範囲で 2 度, 像が変化した Δf 像を図 4 (a) に示す. 像が変化した点を矢印 A と B で示した. 図 4 (a) も図 3 (a) (b) と同様, 弱い Δf 一定制御をかけた疑高さ一定制御の FM-AFM 像 (Δf 像) である. ファストスキャン方向は左から右 (X 方向) で, スロースキャン方向は下から上 (Y 方向) である. A 点での像変化では, 輝点と暗点の位置が反転し, B 点の前後では像が, 孤立型像からメッシュ型像に変化した. 図 4 (a) の Y 方向の高さ変化を図 4 (b) に示す. A 点で平均高さが, 単原子層高さ 0.33 nm 高くなり, 原子コラゲーション周期が反転している. A 点での変化では像の種類は変化していないことから, A 点より上部は, 下部よりも KBr(001) 面 1 層上の面の像である. しかし, X 方向に走る境界はステップではない. なぜならば, この様な変化が起こった後, 元の位置に探針を移動させてもステップを見つけることはできない. すなわち, A 点における段差は静的に存在するステップではなく, 探針が A 点にある時に走査速度よりも速く 1 層の KBr の析出が広がったため, A 点より下部は析出前, 上部は析出後の面の像である. 一方, B 点での高さ変化は 0.14 nm であり, KBr(001) 面の単原子層高さよりも小さな変化であるため, 試料の変化とは考えられない. 像の種類も変化していることから, 探針先端への KBr 析出により探針最先端の吸着種 (Br^- または K^+) が変化したと推定した. 次に, 図 4 (a) に示した白線 I (孤立型像領域) と II (メッシュ型像領域) の断面像を図 4 (c) に示した.

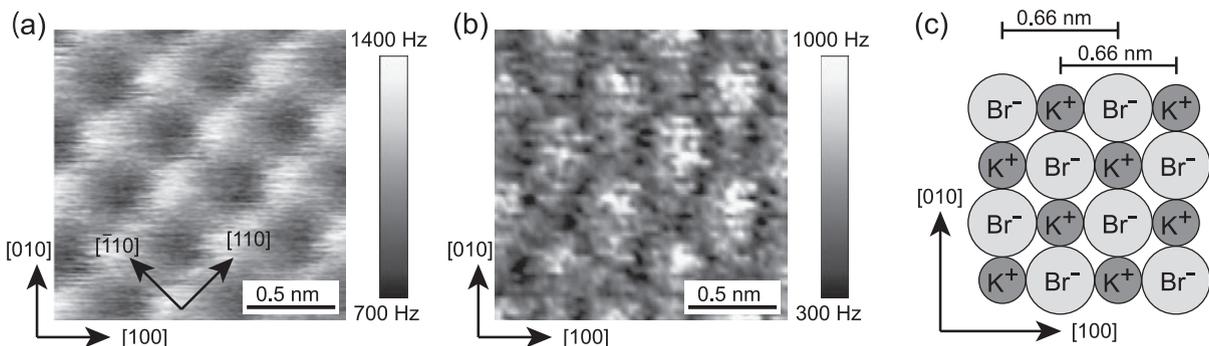


図3 (a) (b) 極薄水膜が形成された KBr(001) 表面の疑高さ一定制御 FM-AFM 像 (Δf 像). (a) メッシュ型像. $\langle \Delta f \rangle = 1082$ Hz, $f_0 = 323$ kHz, $k = 39$ N/m. (b) 孤立型像. $\langle \Delta f \rangle = 628$ Hz, $f_0 = 334$ kHz, $k = 43$ N/m. (c) KBr(001) 表面の原子構造モデル.

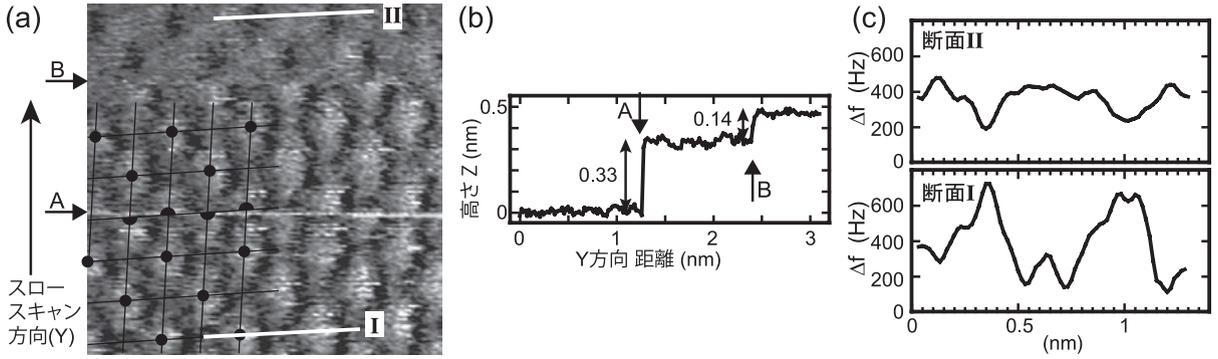


図4 (a) 極薄水膜が形成された KBr(001) 表面の疑高さ一定制御 FM-AFM 像 (Δf 像). 走査範囲: $3.1 \text{ nm} \times 3.1 \text{ nm}$, $\langle \Delta f \rangle = 433 \text{ Hz}$, $f_0 = 334 \text{ kHz}$, $k = 43 \text{ N/m}$. 像が変化した位置を矢印 A, B で示した. 図中の黒丸は 0.66 nm 周期の輝点の位置を示し, 黒半円は A 点の前後で断断された輝点の位置を示している. (b) (a) 図の Y 方向の高さ変化. Y 方向ゼロの位置は (a) 図の下端. (c) (a) 図中の白線 I と II の断面像. 白線 I は孤立型像を示している領域にあり, 白線 II はメッシュ型像領域にある.

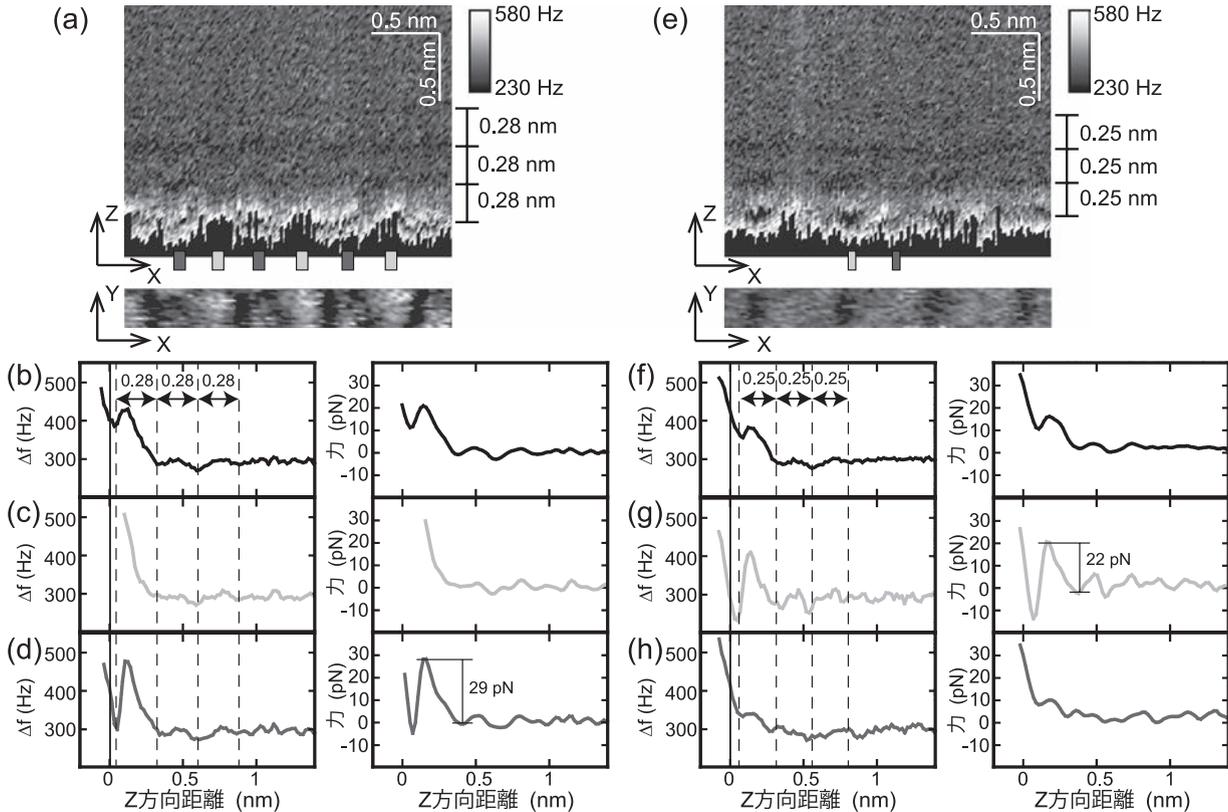


図5 (a) 極薄水膜が形成された KBr(001) 表面の Δf -Z2 次元像. 計測領域は, X 方向: 2.4 nm , Z 方向: 1.85 nm . 図4取得前に取得した. (b) (a) の2次元像中の全 Δf -Z の平均曲線と F-Z 曲線. (c) (a) 中に薄いグレーでマークされたサイトの Δf -Z 平均曲線と F-Z 曲線. (d) (a) 中に濃いグレーでマークされたサイトの Δf -Z 平均曲線と F-Z 曲線. (e) 極薄水膜が形成された KBr(001) 表面の Δf -Z2 次元像. 計測領域は, X 方向: 2.4 nm , Z 方向: 1.85 nm . 図4取得後に取得した. (f) (e) の2次元像中の全 Δf -Z の平均曲線と F-Z 曲線. (g) (e) 中に薄いグレーでマークされたサイトの Δf -Z 平均曲線と F-Z 曲線. (h) (e) 中に濃いグレーでマークされたサイトの Δf -Z 平均曲線と F-Z 曲線.

断面像 I では, 0.66 nm 周期の大きな凸部と凸部の間に小さな凸部が存在する. この大きな凸部は K^+ または Br^- どちらか一方のイオンサイトであり, 小さな凸部はもう一方のイオンサイトである. 断面像 II は, 0.66 nm 周期のブロードな凸部と, 凹部からなる. これらの像の特徴は, 超高真空 (UHV) 中で得られた KBr(001) 表面の FM-AFM 像^{9,10)} とは異なって

いる. UHV 中では, イオン性結晶の FM-AFM 観察では, 探針先端に電荷を持つ場合, 試料表面の電荷との静電力により一方のイオンが凸, 他方が凹の明瞭な原子分解能像が得られる. さらに, UHV 中の KBr(001) 表面観察では, 探針先端に吸着したイオン種が変わる (例えば, K^+ から Br^-) と像の明暗は反転するが, 対称であるためどちらのイオンが探針先

端にあり、どちらのイオンを凸に描いているのか判別は困難である。本実験の KBr(001) と探針先端 (KBr クラスタが吸着している) は水膜の中にあり、固液界面には水和層が存在するため、水分子を含めた像解釈が不可欠である。そこで、この界面構造を明らかにし、孤立型像とメッシュ型像が、どのような探針で、何を画像化しているのか考察するために、 Δf -Z 曲線を X 軸方向に連続的に取得する Δf -Z2 次元像を取得した。

図 4 (a) 図の前後で取得した Δf -Z2 次元像を図 5 (a) と (e) に示した。よって、図 5 (a) は孤立型像を示す探針状態、図 5 (e) はメッシュ型像を示す探針状態で取得したと推定できる。各 Δf -Z2 次元像の下には、図 4 (a) の下部 (孤立型像部分) および上部 (メッシュ型像部分) の一部を載せた。図 5 (a) の下部に、図 4 (a) の孤立型像で輝点になっているサイト部分に薄いグレーの長方形を、輝点と輝点の間 (暗点) のサイト部分に濃いグレーの長方形を付した。図 5 (a) と (e) はそれぞれ異なるイオン (Br^- または K^+) が吸着した探針で取得したと推定し、KBr(001) 面の Br^- および K^+ の各イオンサイトの凹凸は反転していると仮定して、図 5 (e) の下部にはメッシュ像で暗点になっているサイト部分に薄いグレーの長方形を、輝点部に濃いグレーの長方形を付した。図 5 (a), (e) どちらの Δf -Z2 次元像も、水分子の大きさ程度 (0.28, 0.25 nm) の Δf 振動が見てとれる。図 5 (a), (e) で描かれている全 Δf -Z の平均曲線を (b), (f) に示し、薄いグレーの長方形でマークした部分の平均曲線を (c), (g) に、濃いグレーの長方形でマークした部分の平均曲線を (d), (h) に示した。また、(b)-(d), (f)-(h) の Δf -Z 曲線を Sader 法¹¹⁾ により力 (F)-Z 曲線に変換した図をそれぞれ Δf -Z 曲線の右に示した。ここで、 Δf -Z 曲線の $Z = 0$ は、図 4 の FM-AFM 像を取得した探針位置とした。

図 4 および図 5 の結果と、希薄水溶液では K^+ と水分子との水和力は Br^- と水分子との水和力よりも強い¹²⁾ ことから、図 4 の FM-AFM 像を取得した探針位置では、 Br^- の第 1 水和は無くなり、 K^+ の第 1 水和は残っていると仮定する。この仮定の下に以下の様に考察すると、図 4, 5 を矛盾無く説明できる。

- 孤立型像は「 Br^- 探針」、メッシュ型像は「水和水が吸着した K^+ 探針」で画像化した。
- 薄いグレーの試料サイトは Br^- 、濃いグレーの試料サイトは K^+ 。
- Br^- 探針と試料 K^+ サイトが対向した Δf -Z 曲線 (図 5 (d)) と、 K^+ 探針と試料 Br^- サイトが対向した Δf -Z 曲線 (図 5 (g)) は似た変化を示し、両図で観察された Z 距離が 0.2 nm 付近の斥力ピークは Br^- の第 1 水和水を切るのに要した力。このピークよりも近い位置でも探針試料間には、 K^+ の第 1 水和水として水分子が存在し、より近づけば、斥力が増す。(孤立型像の小さな凸部)
- 図 5 (c) は Br^- 探針と試料 Br^- サイトが対向した Δf -Z 曲線であり、 Br^- と K^+ が対向した場合と異なり Br^- の第 1

水和水が切れた Δf のピークは観察されず、図 4 の画像取得距離では、 Br^- と Br^- 間の強い静電斥力が働いている。(孤立型像の大きな凸部)

- 図 5 (h) は K^+ 探針と試料 K^+ サイトが対向した Δf -Z 曲線であり、図 4 の画像取得距離でも、 K^+ 探針、試料 K^+ サイトともに第 1 水和水が吸着している。そのため、メッシュ型像では、試料 K^+ サイトを中心にブロードな凸部が広がっている。

高濃度水溶液内では DLVO 理論は成り立たず、研究例も少ない¹²⁾。本実験では、KBr 飽和水溶液内の KBr(001) の原子分解能 FM-AFM 像、および、 Δf -Z2 次元像取得に成功し、希薄水溶液中のイオンの水和構造を参考に、飽和水溶液内の固液界面構造を推定した。高濃度水溶液内の水和構造を真に特定するにはシミュレーションや他の実験手法と組み合わせた考察が必要であろう。本稿では、湿度を制御して、適当な厚さの水膜を形成することで、従来観察が困難であった、KBr や NaCl の様な易溶性表面の飽和溶液内の表面/界面構造を原子分解能で FM-AFM 観察が可能になった点に着目していただきたい。

5. mica(001) 表面の FM-AFM 観察

mica(001) 面は、劈開により原子レベルで平坦な表面を容易に得られるため、種々の AFM の標準基板として用いられる。その表面は親水性のため、大気中では必ず水が吸着していると考えられる。そこで、KBr と同様に、温度を 25°C に制御した恒温槽内を湿度 85% にして、mica(001) 面の FM-AFM 観察を試みた。しかし、環境湿度を上げるだけでは、1 nm 以下の水膜しか形成できず、原子分解能観察には至らなかった。そこで、試料直下に小さな水槽を設けて純水を入れ、試料裏面に純水を接触させた。この状態で、恒温槽内を

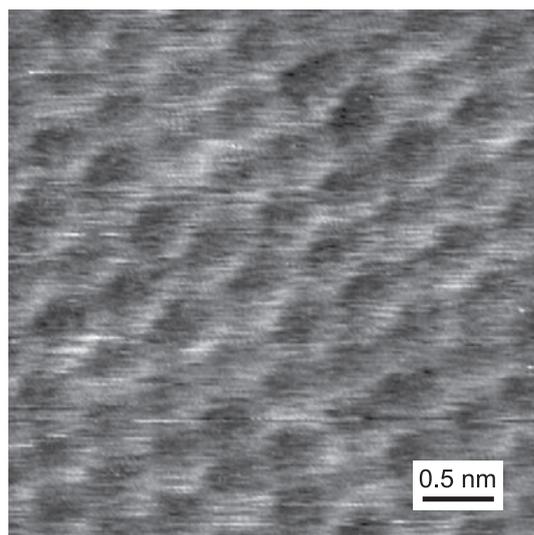


図 6 極薄水膜が形成された mica(001) 表面の疑高さ一定制御 FM-AFM 像 (Δf 像)。 $\langle \Delta f \rangle = 733 \text{ Hz}$, $f_0 = 311 \text{ kHz}$, $k = 33 \text{ N/m}$. $A = 0.5 \text{ nm}$. 湿度 82%.

湿度 80–85% にし、水膜厚さが 1.5–2 nm 程度になったところで FM-AFM 観察し、Si または Al からなる mica(001) 面の六角形構造が観察できた (図 6)。本実験のカンチレバーの振幅は、0.5 nm であり、原子レベルの分解能を得るためには、カンチレバー振幅の 2 倍 (ピーク・ツー・ピーク振幅) 以上の水膜厚が必要であることが示唆された。また、 μl 程度の水滴を mica 表面に滴下し、10 nm 程度の水膜を形成することも試みたが、水膜厚さが均一になっていないのか、水膜が厚すぎても高分解能観察はできなかった。

mica 基板はバイオ材料などの AFM 観察用基板として広く用いられている。マイカ基板上のバイオ試料などに対しても、適切な厚さの水膜を形成することで高分解能 AFM 観察手法として、極薄水膜内 FM-AFM 観察法を応用発展できると考えている。

6. おわりに

極薄水膜内の固体表面が FM-AFM により原子分解能で観察できるようになってきた。現状では、20 N/m 程度のバネ定数を持った、Si カンチレバーを用いた場合、固体表面上に 1 nm 以上の厚みの水膜が必要であり、適当な厚みの水膜を張るための工夫が試料毎に必要である。今後、極薄水膜内の固体表面の観察は、溶液バルクを持ついわゆる液中観察が困難な試料・溶液系の観察への応用、また、カンチレバー・探針の検討により、通常の実験室の湿度環境での吸着水膜 (1 nm 以下の水膜) が形成された固体表面へも応用発展していくと期待している。

- 1) Albrecht, T.R., Grütter, P., Horne, D. and Rugar, D.: *J. Appl. Phys.*, **69**, 668–673 (1991)
- 2) Giessibl, F.J.: *Science*, **267**, 68–71 (1995)
- 3) Kitamura, S. and Iwatsuki, M.: *Japanese Journal of Applied Physics*, **34**, L145–L148 (1995)
- 4) Morita, S., Wiesendanger, R. and Meyer, E. (Eds.): *Noncontact Atomic Force Microscopy*, Springer, Berlin (2002)
- 5) Fukuma, T., Kobayashi, K., Matsushige, K. and Yamada, H.: *Applied Physics Letters*, **87**, 034101 (2005)
- 6) Arai, T., Koshioka, M., Abe, K., Tomitori, M., Kokawa, R., Ohta, M., Yamada, H., Kobayashi, K. and Oyabu, N.: *Langmuir*, **31**, 3876–3883 (2015)
- 7) Wutscher, E. and Giessibl, F.J.: *Review of Scientific Instruments*, **82**, 093703 (2011)
- 8) Ooe, H., Fujii, M., Tomitori, M. and Arai, T.: *Review of Scientific Instruments*, **87**, 023702 (2016)
- 9) Bennewitz, R., Schär, S., Barwich, V., Pfeiffer, O., Meyer, E., Krok, F., Such, B., Kolodziej, J. and Szymonski, M.: *Surface Science*, **474**, L197–L202 (2001)
- 10) Hoffmann, R., Kantorovich, L.N., Baratoff, A., Hug, H.J. and Güntherodt, H.J.: *Physical Review Letters*, **92**, 146103 (2004)
- 11) Sader, J.E. and Jarvis, S.P.: *Applied Physics Letters*, **84**, 1801–1803 (2004)
- 12) Israelachvili, J.N.: *Intermolecular and surface forces* 3rd ed., Academic Press, London; San Diego (2011)