

X線反射率法によるアモルファス GeS₂ への 銀のフォトドーピングの解析と拡散モデルの検討

原 竜弥^{*1} 村上 佳久^{*2}, 坂口 佳史^{*3}, 渋谷 猛久^{*4}

Analysis and Diffusion Model of Silver Photodoping into Amorphous Germanium Sulfide Film by X-ray Reflectometry

by

Tatsuya HARA^{*1}, Yoshihisa MURAKAMI^{*2}, Yoshifumi SAKAGUCHI^{*3} and Takehisa SHIBUYA^{*4}

(Received on Mar. 31, 2025 and accepted on Jun. 20, 2025)

Abstract

The phenomenon in which metal undergoes anomalous diffusion into an amorphous material upon irradiation with light near the absorption edge of a chalcogenide in a bilayer film consisting of an amorphous chalcogenide and a metal is known as the photodoping effect. The layer in which the metal has diffused shows changes in optical reflectance. In this study, to investigate the influence of the film interface, we fabricated samples using three different deposition methods. Photodoping processes were investigated by X-ray reflectivity. As a result, layers that promote X-ray scattering and the formation of surface oxide layers were confirmed, and the diffusion process of silver at the buried interface was elucidated.

Keywords: Silver photodoping, Amorphous chalcogenide, Germanium disulfide, X-ray reflectivity

1. まえがき

GeS₂ 非晶質カルコゲナイド(以後 a-Ch)薄膜と金属との二層膜にカルコゲナイドの吸収端近傍の光を照射することで金属が非晶質中へ異常拡散する現象のことをフォトドーピング現象という¹⁾。光を照射することによって金属がドーブされた部分は光反射率が変化する。これを応用して、光学素子や光学的情報記録への応用が期待されている。これまでに、この現象を利用し、レーザーを用いた2光束干渉による回折格子や、レーザー再生ホログラムを製作してきた^{2,3)}。光照射により金属が拡散したドーブ層では光学的、電気的物性の変化が著しく、これらの性質を利用するには再現性、安定性といった多くの問題を抱えている。そのため、フォトドーピングプロセスを解明する必要がある。

現在、フォトドーピングメカニズムの解明にあたって、銀/硫化ゲルマニウムのX線反射率(以後XRR)測定や、中性子反射率(以後NR)のその場測定が行われており、少しずつ解明が進んできている⁴⁻⁸⁾。これらの測定からAg膜、GeS₂膜、反応(reaction)膜、表面層などの、厚みはÅオーダーで、また膜面のラフネス、膜の散乱長密度等の

パラメータの導出が可能になる。これらを利用することにより、Ag、反応膜の膜厚方向の分布や、光照射時間に対する変化を明らかにすることができる。

フォトドーピングは、銀/二硫化ゲルマニウム(以後Ag/GeS₂)界面における光反応が引き金となっていると考えられている⁹⁾。そのため、界面の状態を観察することが重要である。

本研究では2つの膜の界面の状態の違いによる銀の拡散の影響を調べるために3種類の方法で成膜を行った。GeS₂と銀を用いた二層膜試料を作製し、X線反射率スペクトルを測定し、解析ソフトを用いて銀の拡散過程の解明を試みたので報告する。

2. 実験の概要

2.1 フォトドーピング試料の作製

真空蒸着装置(SGC-10M, 昭和真空(株))を用いて、GeS₂およびAgの薄膜を作製した。蒸着材料としては、GeS₂の純度99.99%の粉末(高純度化学研究所(株))、Agは純度99.99%の固体物質(フルウチ化学(株))を使用した。真空度は 8.0×10^{-4} Pa程度である。膜厚、成膜速度は水晶振動子型膜厚モニター(Sycon Instruments)を使用した。下地基板にはSiウエハを用いた。成膜速度が0.10 n/sとなるように調整した。一層目のGeS₂を膜厚が200 nmになるように成膜した。GeS₂膜は、成膜後大気に戻す場合には、アニール処理を行うものを行わないもの、

*1 工学研究科電気電子工学専攻 修士課程

*2 筑波技術大学

*3 総合科学研究機構(CROSS)中性子科学センター
主任研究員

*4 理系教育センター 教授

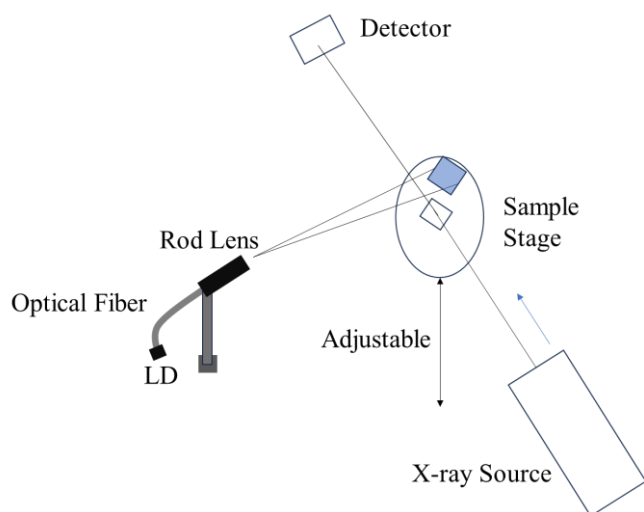


Fig. 1 Schematic diagram of X-ray reflectivity.

大気に戻さずアニール処理をしないものの計 3 種類である。これらの処理を行った GeS_2 膜に対して二層目の Ag を 30 nm 成膜した。いずれの場合でも成膜後は蒸着装置内で 2 時間静置した。成膜後試料を真空容器から取り出す際には大気圧になるまでアルゴンガスを導入した。

(1) アニール処理有りの試料

真空容器から取り出した試料は大気にさらされた後、チューブ型電気炉を用いてアニール処理を行った。パイレックス管の中に試料をセットし、アルゴンガスを約 100 sccm 流しながら加熱処理を行った。室温からおおよそ 1 時間 30 分程度で 205°C に到達した。アニールの温度は GeS_2 のガラス転移温度以下であること、不純物が含まれるとガラス転移温度が下がることがあり、下がることも考慮してなおかつ可能な限り高い温度として 205°C に設定した。2 時間のアニールの後、室温になるまで自然冷却した。その後真空装置の中にセットし、二層目の Ag を成膜した。

(2) アニール処理無しの試料

(1) と同じように大気にさらされるが、アニール処理を行わず再び真空装置の中にセットし、二層目の Ag を成膜した。

(3) 連続成膜の試料

GeS_2 薄膜を成膜した後、真空容器から取り出さない試料は、真空状態のまま 2 時間静置した後 Ag を成膜した。大気にさらされることなく 2 種類の膜を連続して成膜しているが、 GeS_2 がアニール処理されていない試料となる。

2.2 フォトドーピング過程の X 線反射率測定

X 線反射率法は、X 線を物質表面に微小角度で入射させ、その入射角度に対する X 線反射率の依存性を調べることで、膜厚、散乱長密度、表面や界面のラフネスといった膜構造パラメータを求める手法である。この手法は非破壊検査であり、それぞれの膜のパラメータをフィッティング解析から求めることで多層膜の解析ができる。

Ag のフォトドーピング過程を XRR 測定する際の装置の配置を Fig. 1 に示す。X 線回折装置 (Philips (PANalytical)

製 X'Pert MRD, Cu ターゲット, $\text{K}\alpha$) 内にフォトドーピング用の波長 405 nm の半導体レーザー (VLM20-405D-80, アクティブレイ・サイエンティフィック (株)) (以後 LD)、光ファイバー、ロッドレンズ (RLQL80-1, 朝日分光 (株)) を設置した。X 線回折装置内の様子を Fig. 2, Fig. 3 に示す。レーザー光は周辺光量に差が出ないようにロッドレンズを用いて四角形に加工した。照射光強度は、約 $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ であった。LD の照射領域は X 線の測定領域と重ならないように調整し、X 線の入射角度 $0.1\sim 1.5$ 度の範囲で X 線反射率測定を行った。

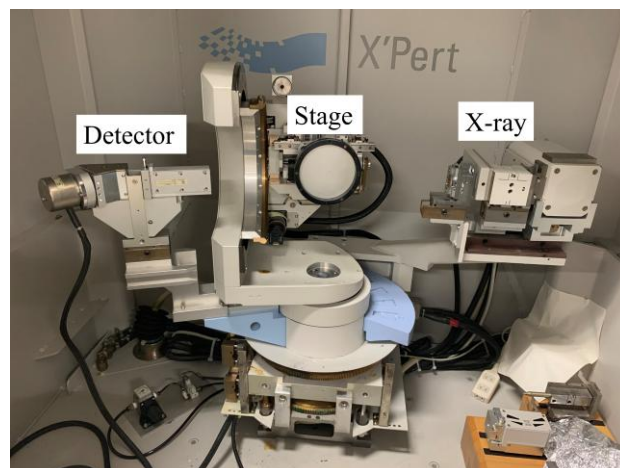


Fig. 2 Experimental setup of XRR for photodoping process.

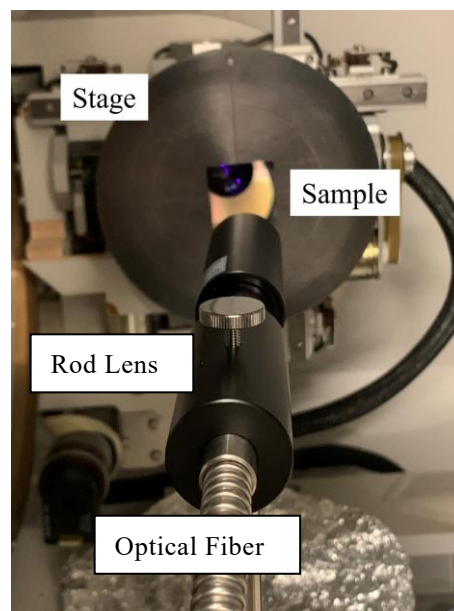


Fig. 3 Experimental setup of light irradiation system.

暗室下で試料と X 線源と X 線検出器の位置を調整し、光照射前の試料の XRR 測定を行った。試料をレーザー光照射領域に移動させ、フォトドーピングを進行させた。ここで設定した時間、光を照射しフォトドーピングを行った後、試料を測定領域に移動させ XRR 測定を行った。

この操作を繰り返し行うことで照射時間ごとの Ag のフォトドーピング過程を観測した。得られた XRR スペクトルと、1 回前に測定したスペクトルの間に大きな差が見られなくなるまで繰り返した。これまでの計測は反応初期においては 15 分間隔で XRR 計測を行ってきたが⁴⁾, SLD の変化が大きく, 初期過程を観測できていなかったと考えられる。そのため本研究では, より短い時間間隔 (照射時間 5 分毎) での測定を行い, フォトドーピングにおける Ag の拡散初期過程の観測を行った。照射時間の合計は最長で 120 分である。

測定された XRR スペクトルの解析ソフトウェアとして Motofit を使用した¹⁰⁾。モデル薄膜における散乱ベクトル(Q)と X 線反射率(R)で得られたスペクトルの関係から, Ag, GeS₂等の膜厚, 散乱長密度実部(以後 SLD)等を求めることができる。SLD は構成元素と密度で決まる値である。膜構造を解析する際, 想定している原子を含む膜であるかの指標となる。光照射時間に対する XRR スペクトルから Ag, GeS₂等の膜厚, SLD 等を求めることで Ag のフォトドーピング過程を観測した。

3. 結果

3.1 X 線反射率スペクトルとフィッティング

(1) アニール処理有りの試料

アニール処理をした試料における XRR スペクトルの光照射時間依存性とそのフィッティング結果を Fig. 4 に示す。フィッティングの精度を示す χ^2 は 0.020~0.044 程度であった。光照射 30 分程度までは大きなフリンジがあり, 40 分以降は小さなフリンジのみとなったことがわかる。

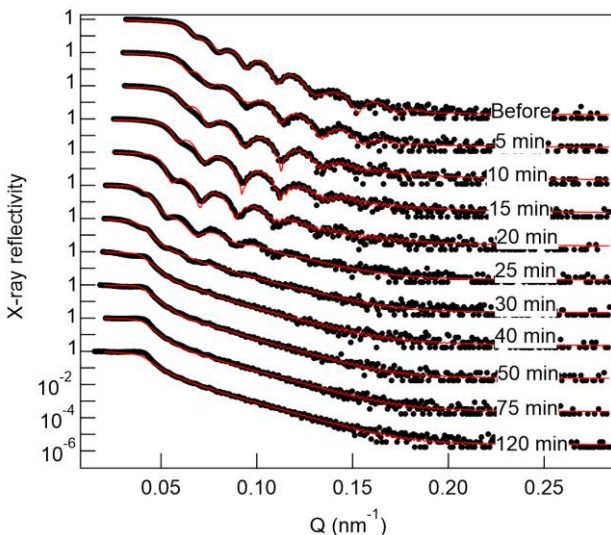


Fig. 4 XRR spectra and model fitting curves (annealed sample).

(2) アニール処理無しの試料

アニール処理をしていない試料における XRR スペクトルの光照射時間依存性とそのフィッティング結果を Fig. 5 に示す。フィッティングの精度を示す χ^2 は

0.021~0.028 程度であった。光照射 15 分程度までは大きなフリンジがあり, 20 分以降は小さなフリンジのみとなったことがわかる。(2)の試料と比較すると, 大きなフリンジがなくなるまでの時間が短くなったことがわかる。

(3) 連続成膜の試料

連続成膜の試料における XRR スペクトルの光照射時間依存性とそのフィッティング結果を Fig. 6 に示す。フィッティングの精度を示す χ^2 は 0.025~0.038 程度であった。光照射 10 分程度までは大きなフリンジがあり, 15 分以降は小さなフリンジのみとなったことがわかる。(2), (3)の試料と比較すると, 大きなフリンジがなくなるまでの時間が短くなったことが明らかである。

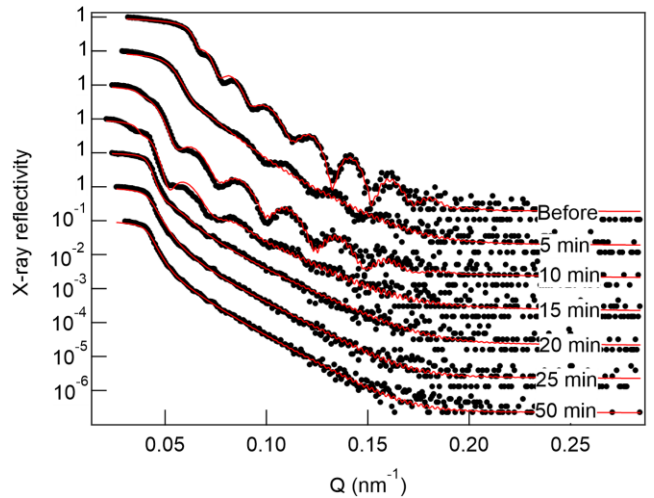


Fig. 5 XRR spectra and model fitting curves (non-annealed sample).

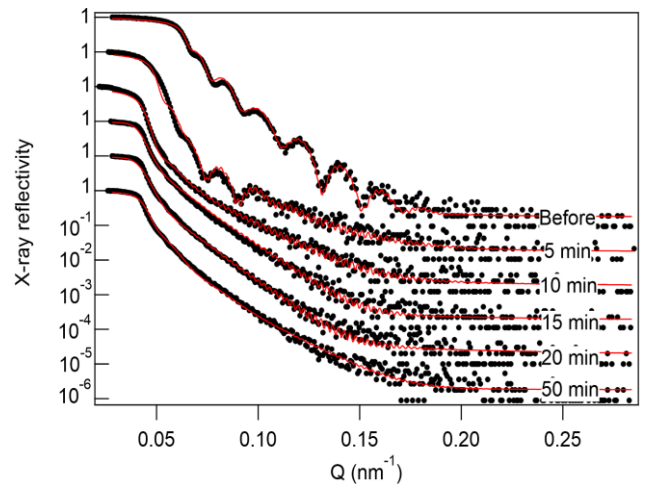


Fig. 6 XRR spectra and model fitting curves (non-annealed sample without atmospheric exposure).

3.2 光照射前試料の SLD プロファイル

光照射前のそれぞれの試料における SLD プロファイルを Fig. 7 に示す。Ag の SLD は $77 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 程度で GeS₂ は $23 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 程度, Si ウエハー上の SiO₂, Si はそれぞれ $19 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$, $20 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 程度である。全ての試料に

において、光照射を行う前から Ag と GeS₂ の間に反応 (Reaction) 層が確認できた。アニール処理無しの試料と連続成膜の試料では、反応層がなだらかに形成されており、アニール処理有の試料では他 2 つの試料よりも反応層の膜厚が 3 nm 程度厚く、階段状(step-like)に反応層が形成されていることがわかった。反応層の厚さはアニール処理無しの試料と連続成膜の試料では 3.6 nm 程度、アニール処理有りの試料では 7.4 nm 程度であった。

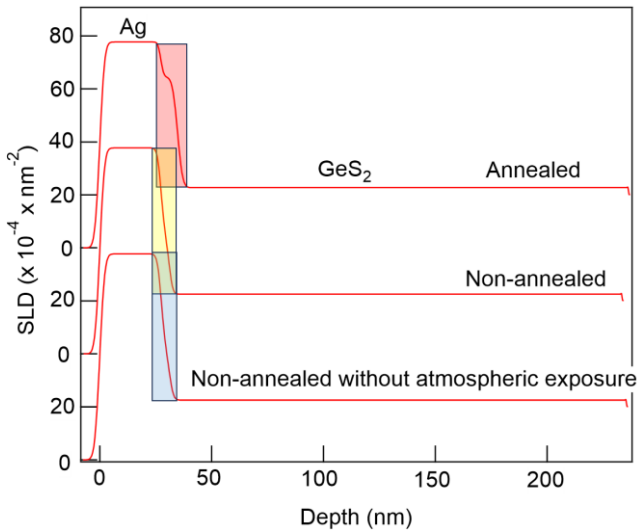


Fig. 7 SLD profiles of samples before the light exposure produced by different fabrication processes.

3.3 光照射時における SLD および膜厚プロファイル

3 種類の試料の厚さ方向の SLD プロファイルを Fig. 8~10 に示す。光照射は Ag 側 (グラフ左側) から GeS₂ 側 (グラフ右側) に向けて行った。また、アニール処理無しの試料と連続成膜の試料の SLD はそれぞれ $44 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$, $42 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ であった。アニール処理有りの試料は $65 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ と非常に高く、銀濃度の高い反応層であることがわかった。また、全てのサンプルにおいて、X 線の散乱を助長する Mid 層が確認され、十分に光を照射すると表面酸化層が形成されたことが確認された。

(1) アニール処理有りの試料

アニール処理有りの試料のそれぞれの膜厚の変化を Fig. 11 に示す。Fig. 8 の SLD プロファイルから光照射を続けていくと step-like を保ちながら銀の膜厚が消失していくことがわかる。光照射前は Reaction 層の SLD は非常に高かったが、光照射時間の経過に伴って減少した。GeS₂ の膜厚と SLD は増加していった。光照射前は Ag の膜厚は 27 nm 程度存在していたが、光照射 5 分後には純粋な Ag 膜は消失した。光照射を行うと純粋な Ag 膜は SLD の値が比較的高い銀濃度の高い反応層 (Reaction2) と、それよりも少し SLD の値が低く銀濃度の低い反応層 (Reaction) に別れたが、光照射 25 分後には Reaction 層と Reaction2 層の SLD がほぼ一致したため、Reaction 層にまとめた。光照射 20~75 分の間、Mid 層が形成されたことがわかった。また、光を過剰に照射すると、表面酸化

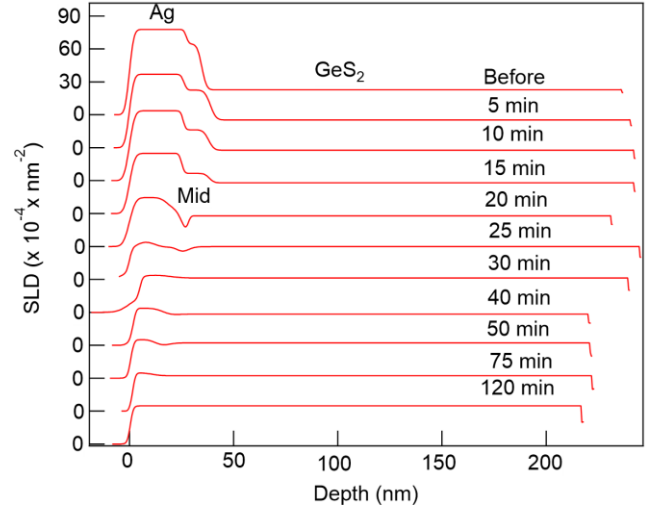


Fig. 8 SLD spatial distribution versus exposure time (annealed sample).

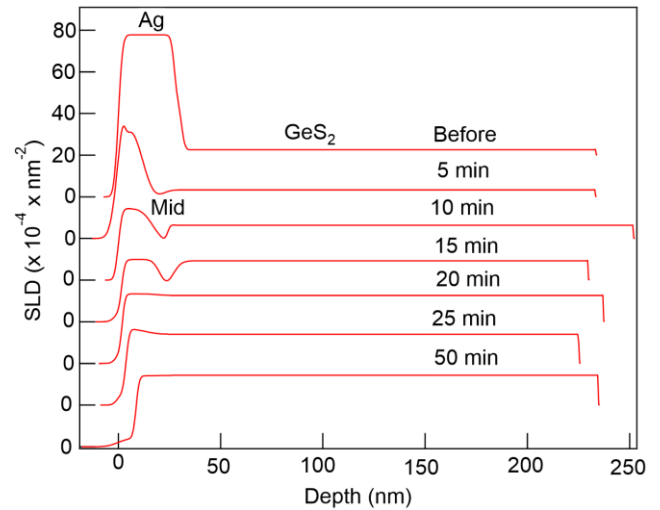


Fig. 9 SLD spatial distribution versus exposure time (non-annealed sample).

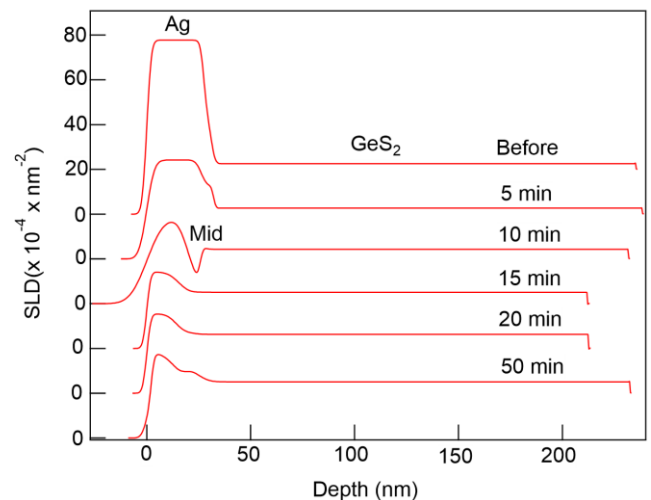


Fig. 10 SLD spatial distribution versus exposure time (non-annealed sample without atmospheric exposure)

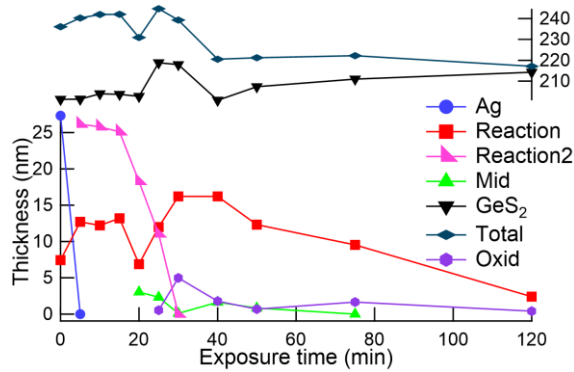


Fig. 11 Film thickness versus exposure time (annealed sample).

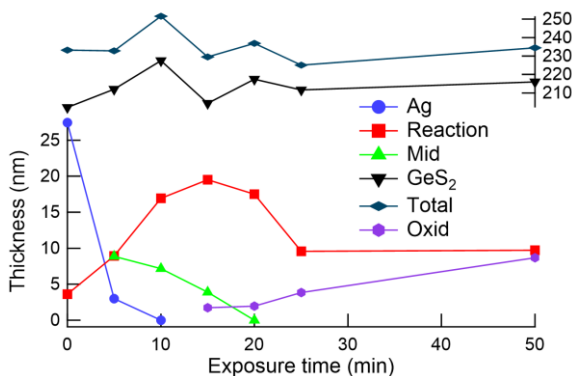


Fig. 12 Film thickness versus exposure time (non-annealed sample).

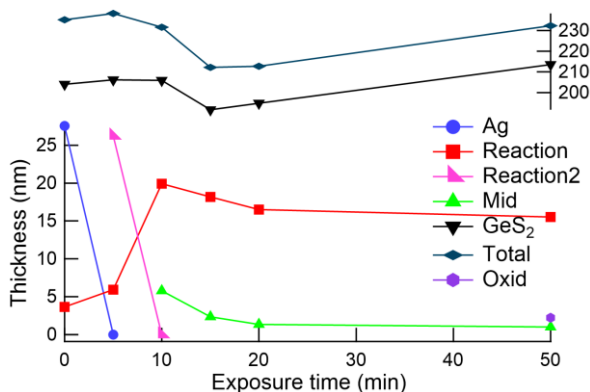


Fig. 13 Film thickness versus exposure time (non-annealed sample without atmospheric exposure).

層が形成され、Reaction層とGeS₂層のSLDがほぼ一致した。

(2) アニール処理無しの試料

アニール処理無しの試料についてそれぞれの膜厚の変化をFig. 12に示す。光照射前の銀の膜厚は27 nm程度存在したが、光照射5分後には3 nm程度、光照射10分後には完全に消失した。Reaction層の膜厚はAgの消失に伴い、増加した。また、Fig. 12の光照射5~15分中はSLDの値が低いMid層が形成された。光照射を進めると、GeS₂のSLDは増加する一方、反応層のSLDは減少していき、最終的にはほぼ一致し、一層となった。また、光照射15

分後には表面酸化層が形成されたことがわかった。

(3) 連続成膜の試料

GeS₂成膜後大気にさらされない試料のそれぞれの膜厚変化をFig. 13に示す。アニール処理無しの試料同様、光照射と共に、Agの膜厚が減少していき、光照射5分後には純粋な表面のAg膜は消失し、Reaction2層とReaction層に分裂した。Ag膜が消失する一方、Reaction層とGeS₂の膜厚、SLDは増加し、その後、Reaction層のSLDは低下した。SLDプロファイルから、光照射と共にReaction層のSLDが減少し、光照射10~50分の間Mid層が形成されたことが確認できた。十分に光を照射すると表面酸化層が形成され、Reaction層とGeS₂層のSLDが一致すると思われたが、最終的には一致しなかった。

4. 考察

4.1 試料の膜構造

試料はAgとGeS₂のみで成膜を行ったが、光照射を行う前から反応層の形成が確認された。これは銀を成膜する過程において、GeS₂に付着する際の銀粒子の持っているエネルギーにより、GeS₂表面近傍に拡散し、Reaction層を形成したと考えられる。また、アニール処理有りの試料のみ光照射前のReaction層のSLDが $65 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ と非常に高く、銀濃度の高い反応層だった。これは、熱処理を行ったことによってGeとSの再結合が行われたために、GeS₂の中に上手く銀が入りこまないためだと考えている。

一方で、アニール処理無しの試料では、GeS₂のGe-Sのネットワークの再構築が行われていないため、未結合手が多く存在し、アニール処理有りの試料よりもAgの拡散反応がよいために光照射前のReaction層のSLDが $44 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 、 $42 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ と比較的低い値になったと考えている。

アニール処理有りの試料と連続成膜の試料では、Reaction2層の形成が確認された。アニール無しのサンプルにおいては、AgはReaction層からGeS₂層へと移動していくが、アニール処理有りの試料と連続成膜においては、反応の進みが遅いために、Reaction層へと移動せず、より銀濃度の高いReaction2層が形成され、そこからReaction層、GeS₂層へと移動すると考えている。

光照射を行うとAg/GeS₂の界面にSLDの値が低いMid層が形成されたと仮定した。以前の報告⁴⁾では、時間軸が長いこともあり、フォトドーピングの反応過程を十分に追うことができていなかった。そのため、Mid層の存在に至らず、本実験において初めてその存在を明らかにすることができた。このMid領域では、Agが反応によって拡散している途上にあり、界面内にSLDの不均質な構造が生成され、非鏡面反射を起こすことによって見かけ上、鏡面反射で観測されるSLDが減少していると考えている。

3種類の試料間においてMid層の形成される時間に差があった。これはAgが反応によって拡散している途上にあり、界面内にSLDの不均質な構造が生成されるため、反応度合いによって変化すると考えている。アニールし

たサンプルと連続成膜のサンプルにおいては、銀が入り込むのが遅いため、Mid 層の形成も遅くなったと考えている。一方で、アニール無しのサンプルにおいては、反応が進むのが早いために、Mid 層の形成も早くなったと考えている。

4.2 Ag のフォトドーピング

アモルファス GeS₂ の場合、三次元構造かつ正四面体型の構造を取り、Ge-S 結合と S-S 結合の 2 種類が存在する²⁾。光照射に伴い結合が切断され、S と Ag が結合すると考えられている。実際に、アニール処理有以外の試料において、銀の膜厚が減少するにつれて Reaction 層の膜厚と SLD は増加した。その後も光照射を続けると、Reaction 層の SLD は減少し、GeS₂ の SLD は増加した。アニール処理有の試料では、20 min の時に一度減少してしまっているが、Ag 層が消失した後や、Reaction2 層が減少するにつれて Reaction 層の膜厚と SLD が増加しているように見える。アニール処理有りの試料と無しの試料では、最終的に Reaction 層と GeS₂ 層の SLD がほぼ一致した層となったが、連続成膜の試料では光照射 50 分後の段階では一致しなかった。試料内の Ag を捕獲する空隙が飽和するとそれ以上銀の拡散が起きない可能性があるが、3 種類の試料において成膜時の GeS₂ と Ag の膜厚はほぼ等しく、銀が反応するための S の量が足りず、飽和してしまったとは考えにくい。現段階では光照射時間が 50 分では Ag が GeS₂ 膜全体に拡散するのには十分ではなかったと考えている。

光照射を行うと Mid 層が形成されたが、連続成膜の試料以外は途中で消失した。これは連続成膜の試料が未だに均一な層となっておらず、反応が途中段階にあると考ええると、Mid 層の仮定と矛盾しない。また、以前の報告同様に光照射に伴い、表面層が形成された⁴⁾。これは試料表面の Ag が GeS₂ 層に拡散していき、反応が進むと試料表面に GeS₂ が露出されてくるためだと考えている。GeS₂ が試料表面に現れるとバンドギャップに近い光を照射されることによって Ge-S 結合が切断され、空気中の酸素と結合した GeO₂ 層と考えている。実際に GeO₂ の SLD を計算から算出してみると、酸素が含まれると非常に低い値を取ることがわかり、解析結果と矛盾しなかった。

Reaction 層と GeS₂ 層の SLD がほぼ一致するまでの時間に差が見られた。Fig. 8 と Fig. 9 から、アニール処理有りの試料では 30 分程度、アニール処理無しの試料では 15 分程度、また、銀や銀濃度の高い膜厚の変化の様子にも差が生じている。これは熱処理を行ったことによる未結合手の数の差によるものだと考えている。アニール処理によって再結合が促されているために、未結合手が少なく、Ge-S、S-S の結合を切るために、より長い時間光照射を行う必要がある。未結合手の量の推定には ESR 測定を行い、実際に確認する必要があると考えている。

4.3 フォトドーピングの拡散モデル

Ag のフォトドーピングの拡散モデルについて Fig. 14 に示す。横軸は表面からの深さ、縦軸は銀濃度を示している。光照射前から Ag 蒸着の際に熱拡散の影響で

Reaction 層が形成される。光照射を行うと Ag 粒子が Reaction 層へと移動し、その後表面に存在していた純粋な Ag は消失する(First Process)。光照射をさらに続けると、Reaction 層内に取り込まれた Ag は GeS₂ 層に移動し、最終的には Ag 粒子が GeS₂ 膜内に均一に拡散する(Second Process)。このように Ag は二段階のプロセスでフォトドーピング反応が進行していると考えられる。

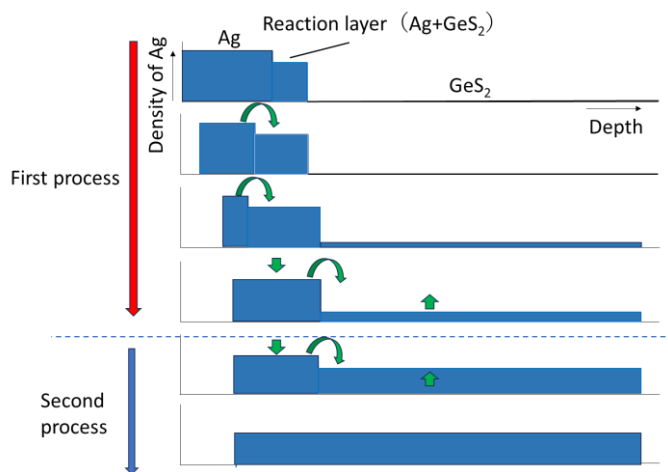


Fig. 14 Time evolution of the Ag concentration profile in the depth direction.

5. 結言

本研究では、真空蒸着装置を用いて成膜した 3 種類の試料に対し、アモルファス GeS₂ 膜への Ag のフォトドーピング過程を XRR スペクトル法により観測した。解析の時間軸を短く設定することで、従来⁴⁾よりも詳細に膜構造の時間変化を追うことが可能となり、Ag の拡散に伴う層構造の変化をより明瞭に捉えることができた。

解析結果からは、光照射前の段階においても Reaction 層の形成が確認され、この Reaction 層の SLD が処理条件に依存して変化することが明らかとなった。さらに、従来の解析では困難であったフィッティングに対して、新たに Mid 層を仮定することで精度が向上した。この Mid 層の存在は、Ag が反応途中で形成する一時的な構造と解釈でき、界面における SLD の不均質性と整合することから、物理的にも意味を持つ構造として妥当であると考えられる。

また、Ag の拡散が進行し、試料表面に GeS₂ 層が現れることで Ge と空気中の O₂ が反応し、GeO₂ の表面層が形成される可能性が示唆された。この表面酸化に関する考察を従来よりも踏み込んで行い、反応過程との関連性について新たな知見を得た。

以上より、本研究は Ag のフォトドーピングの初期過程の詳細な解析がなされ、Mid 層などの導入によってドーピング途中の膜の解析精度も向上した。さらに過剰な光照射により生成された表面層の推定を行うなど、Ag のフォトドーピングにおける様々な過程を明らかにすることが出来た。

6. 謝辞

本研究を行うにあたり，薄膜の物性測定など多くの分析装置を利用させていただきました，東海大学研究推進部技術共同管理室，森川真希氏，小田慶喜氏に御礼申し上げます。

X線反射率測定データのデータ解析は2023年度CROSS研究生制度の支援を受けたもので，関係者の皆様に心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) M. T. Kostyshin, E. V. Mikhailovskaya and P. F. Romanenko: Photographic sensitivity effect in thin semiconducting films on metal substrates, *Sov. Phys. Solid State*, Vol. 8, pp. 451-452 (1966).
- 2) 村上佳久，佐田康幸，若木守明：非晶質 GeS₂ 薄膜への Ag のフォトドーピング現象に関する研究，東海大学紀要工学部 Vol. 48, pp. 33-40 (2008).
- 3) 渋谷猛久，村上佳久，近藤一則，若木守明：Ag フォトドーピングによるアモルファス GeS₂ 膜へのホログラム画像記録，第 80 回応用物理学会秋季学術講演会，18a-E205-1, 2019.
- 4) 能登勇真，村上佳久，渋谷猛久：アモルファス二硫化ゲルマニウム膜の作製過程が銀のフォトドーピングに与える影響，東海大学紀要工学部，Vol. 63, pp. 1-6 (2023).
- 5) Y. Sakaguchi, T. Hanashima, Al-Amin. A. Simon, M. Mitkova: Excitation light energy dependence of Silver photodiffusion into amorphous Germanium Sulfide: Neutron and X-Ray reflectivity and X-ray diffraction, *Phys. Status Solidi B* vol. 257, p. 2000178(2020).
- 6) Y. Sakaguchi, T. Hanashima, Al-Amin. A. Simon, M. Mitkova: Silver photodiffusion into amorphous Ge chalcogenides-Excitation photon energy dependence of kinetics probed by neutron reflectivity, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* Vol. 90, p. 30101(2020).
- 7) Y. Sakaguchi, H. Asaoka, Y. Uozumi, K. Kondo, D. Yamazaki, K. Soyama, M. Ailavajhala, M. Mtkova: Silver photo-diffusion and photo-induced macroscopic surface deformation of Ge₃₃S₆₇/Ag/Si substrate, *J. Appl. Phys.* Vol. 120, p. 055103 (2016).
- 8) Y. Sakaguchi, H. Asaoka, M. Mitkova: Silver photodiffusion into Ge-rich amorphous germanium sulfide – neutron reflectivity study, *J. Appl. Phys.* Vol. 122, p. 235105 (2017).
- 9) A. V. Kolobov, S. R Elliott: Photodoping of amorphous chalcogenides by metal, *Adv. Phys.* Vol. 40, pp. 625 – 684 (1991).
- 10) A. Nelson: Co-refinement of multiple-contrast neutron / X-ray reflectivity data using MOTOFIT, *J. Appl. Crystallogr.* Vol. 39, pp. 273-276 (2006).