







**Received:** 10.08.2025  
**Revised:** 10.10.2025  
**Accepted:** 31.10.2025  
**DOI:** 10.17804/2410-9908.2025.5.029-038

## DIFFUSION OF DEUTERIUM IN THE InSb SEMICONDUCTOR AT LIQUID NITROGEN TEMPERATURE

V. B. Vykhodets<sup>a</sup> and T. E. Kurennykh<sup>b, \*</sup>

*M. N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620137, Russia*

<sup>a</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-9522-9147>  [vykhod@imp.uran.ru](mailto:vykhod@imp.uran.ru);

<sup>b</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-9859-3374>  [kurennykh@imp.uran.ru](mailto:kurennykh@imp.uran.ru)

\*Corresponding author. Email: [kurennykh@imp.uran.ru](mailto:kurennykh@imp.uran.ru)

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620108, Russia  
Tel.: +7 (343) 378-3846

The online nuclear reaction technique is used to measure the deuterium diffusion coefficient in the InSb semiconductor at liquid nitrogen temperatures. It has been found that diffusion follows the classical mechanism of over-barrier atomic jumps. Diffusion activation energy is evaluated to be very low, approximately 0.1 eV; this correlates with the low atomic packing factor of the InSb crystal lattice, which is approximately 34%. These are the first experimental data on hydrogen diffusion in a semiconductor at cryogenic temperature and in a solid with an extremely low atomic packing factor.

**Keywords:** hydrogen, semiconductor, InSb, tunneling, equilibrium positions, Debye temperature, quantum diffusion, experimental techniques

### Acknowledgment

*The work was performed under the state assignment of the Russian Ministry of Science and Higher Education for the IMP UB RAS. We express our gratitude to Dr. O. A. Nefedova for her assistance.*

### References

1. Völkl, J. and Alefeld, G. Diffusion of hydrogen in metals. In: Alefeld, G., Völkl, J., eds. *Hydrogen in Metals I. Topics in Applied Physics*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1978, vol 28, pp. 321–348. DOI: 10.1007/3540087052\_51.
2. Bakker, H., Bonzel, H.P. Bruff, C.M. et al. *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Mehrer, H., ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 1990, vol. 26, 747 p.
3. Kimizuka, H., Ogata, S., and Shiga, M. Unraveling anomalous isotope effect on hydrogen diffusivities in fcc metals from first principles including nuclear quantum effects. *Physical Review B*, 2019, 100 (2), 024104. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.024104.
4. Kashlev, Yu.A. Three regimes of diffusion migration of hydrogen atoms in metals. *Theoretical and Mathematical Physics*, 2005, 145, 1590–1603. DOI: 10.1007/s11232-005-0185-8.
5. Fang, W., Richardson, J.O., Chen, J., Li, X.Z., and Michaelides, A. Simultaneous deep tunneling and classical hopping for hydrogen diffusion on metals. *Phys Rev Lett.*, 2017, 119 (12), 126001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.126001.



6. Sundell, P.G. and Wahnström, G. Activation energies for quantum diffusion of hydrogen in metals and on metal surfaces using delocalized nuclei within the density-functional theory. *Phys Rev Lett.*, 2004, 92 (15), 155901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.155901.
7. Di Stefano, D., Mrovec, M., and Elsässer, C. First-principles investigation of quantum mechanical effects on the diffusion of hydrogen in iron and nickel. *Phys. Rev. B*, 2015, 92 (22), 224301. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.224301.
8. Vykhodets, V., Nefedova, O., Kurennykh, T., and Vykhodets, E. First observation of quantum diffusion in non-cubic metal: deuterium diffusion in In. *Metals*, 2023, 13, 394. DOI: 10.3390/met13020394.
9. Vykhodets, V.B., Kurennykh, T.E., Nefedova, O.A., Gorelov, V.P., Stroeva, A.Yu., Balakireva, V.B., Vykhodets, E.V., and Obukhov, S.I. Deuterium diffusion in proton conductors  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  and  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  at room temperature. *Solid State Ionics*, 2014, 263, 152–156. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.06.003.
10. Ziegler, J.F., Biersack, J.P., and Ziegler, M.D. *SRIM – The Stopping and Ranges of Ions in Matter*. Available at: <http://www.srim.org> (accessed April 10, 2019).
11. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Oxford University Press, 1975, 414 p.
12. Schober, H.R. and Stoneham, A.M. Diffusion of hydrogen in transition metals. *Journal of the Less Common Metals*, 1991, 172–174, 538–547. DOI: 10.1016/0022-5088(91)90174-3.
13. Johnson, D.F. and Carter, E.A. Hydrogen in tungsten: absorption, diffusion, vacancy trapping, and decohesion. *J. Mater. Res.*, 2010, 25, 315–327. DOI: 10.1557/jmr.2010.0036.
14. Jiang, D.E. and Carter, E.A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles. *Physical Review B*, 2004, 70, 064102. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.064102.
15. Yoshikawa, T., Takayanagi, T., Kimizuka, H., and Shiga, M. Quantum-thermal crossover of hydrogen and tritium diffusion in  $\alpha$ -iron. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 23113–23119. DOI: 10.1021/jp307660e.
16. Kimizuka, H., Mori, H., and Ogata, S. Effect of temperature on fast hydrogen diffusion in iron: a path-integral quantum dynamics approach. *Phys. Rev. B*, 2011, 83, 094110. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.094110.
17. Pearton, S.J., Corbett, J.W., and Borenstein, J.T. Hydrogen diffusion in crystalline semiconductors. *Physica B: Condensed Matter*, 1991, 170 (1–4), 85–97. DOI: 10.1016/0921-4526(91)90109-R.
18. Trotta, R., Giubertoni, D., Polimeni, A., Bersani, M., Capizzi, M., Martelli, F., Rubini, S., Bisognin, G., and Berti, M. Hydrogen diffusion in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . *Physical Review B*, 2009, 80. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.195206.
19. Cannelli, G., Cantelli, R., Corder, F., Giovine, E., Trequattrini, F., Capizzi, M. and Frova, A. Quantum diffusion of deuterium in  $\text{GaAs:Zn}$ . *Solid State Communications*, 1996, 98 (10), 873–877. DOI: 10.1016/0038-1098(96)00068-3.



Подана в журнал: 10.08.2025  
УДК 544.6:544.16:517.958  
DOI: 10.17804/2410-9908.2025.5.029-038

## ДИФФУЗИЯ ДЕЙТЕРИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКЕ InSb ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО АЗОТА

В. Б. Выходец<sup>a</sup>, Т. Е. Куренных<sup>b, \*</sup>

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,  
ул. С. Ковалевской, д. 18, Екатеринбург, 620137, Россия*

<sup>a</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-9522-9147>  vykhod@imp.uran.ru;

<sup>b</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-9859-3374>  kurennykh@imp.uran.ru

\*Ответственный автор. Электронная почта: kurennykh@imp.uran.ru  
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, д. 18, Екатеринбург, 620108, Россия  
Тел.: +7 (343) 378-38-46

Методика ядерных реакций в режиме онлайн применена для измерения коэффициента диффузии дейтерия в полупроводнике InSb при температуре жидкого азота. Установлено, что диффузия осуществляется с помощью механизма надбарьерных прыжков атомов. Сделана оценка энергии активации диффузии и установлено, что она имеет очень низкое значение, около 0,1 эВ. Это коррелирует с низким значением коэффициента атомной упаковки кристаллической решетки InSb, составляющим около 34 %. Экспериментальные данные по диффузии водорода в полупроводнике при криогенной температуре и в твердом теле с предельно низким коэффициентом атомной упаковки получены впервые.

**Ключевые слова:** водород, полупроводник, InSb, туннелирование, положения равновесия, температура Дебая, квантовая диффузия, экспериментальные методы

### 1. Введение

Водород участвует во многих природных и технологических процессах, имеет наибольшую подвижность среди всех элементов [1, 2], и в силу этого данные по его диффузии в твердых телах представляют большой интерес для многих отраслей науки и техники, в частности, для металлургии, машиностроения, химико-термической обработки материалов, электрохимических технологий, водородной энергетики и других. В этих отраслях преимущественно востребованы диффузионные результаты по классическому прыжковому механизму миграции. Кроме того, при низких и криогенных температурах массоперенос водорода в твердых телах может осуществляться по механизму туннелирования [3–8], проявление квантовых свойств обусловлено тем, что водород является самым легким элементом. Это направление исследований также является интенсивным, соответствующие диффузионные данные используются в работах по квантовой химии, низкотемпературным технологиям, в исследованиях процессов в космосе. На наш взгляд, в работах по диффузии водорода и других междоузельных атомов не уделяется достаточного внимания исследованию закономерностей, связанных с влиянием на диффузионные свойства коэффициента атомной упаковки  $p$ . В модели жестких сфер он означает долю объема кристалла, занятого атомами. Важность этого параметра иллюстрируют, например, такие данные. Для металлов с гексагональной плотноупакованной (ГПУ), гранецентрированной и объемно-центрированной кубическими (ГЦК, ОЦК) и объемно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) решетками коэффициенты  $p$  различаются не так уж сильно (74 % для ГПУ, ГЦК и 68 % для ОЦК и ОЦТ), но этого оказалось достаточно, чтобы в ГПУ- и ГЦК-металлах наблюдали диффузию водорода только по

прыжковому механизму миграции, а в металлах с ОЦК- и ОЦТ-решетками – по обоим механизмам массопереноса [8]. Этот результат имеет простое объяснение: при уменьшении коэффициента  $p$  становятся ниже высоты энергетических барьеров при междоузельном механизме диффузии и, как следствие, возрастает вероятность туннелирования через них атомов водорода. В связи с этими результатами актуальной является задача получения диффузионных данных по водороду для твердых тел с существенно более низкими коэффициентами атомной упаковки, чем в металлах с ГПУ-, ГЦК-, ОЦК- и ОЦТ-решетками. В литературе для таких систем значения коэффициентов диффузии  $D$  водорода не приводятся.

Можно выделить две основные причины, по которым данные по диффузии водорода в системах с низким  $p$  могут оказаться полезными при решении научных и прикладных задач. Во-первых, у матриц с рыхлой решеткой высокими могут быть значения коэффициентов диффузии  $D$  для водорода при невысоких температурах, что важно для приложений, в которых имеет значение высокая подвижность водорода в материалах. Во-вторых, твердые тела с рыхлыми структурами из-за низких энергетических барьеров при междоузельной диффузии перспективны для наблюдения туннелирования водорода в кристаллических решетках. В настоящее время количество таких данных для твердых тел весьма ограничено, они известны только для 5 металлов [8].

Наименьший коэффициент  $p$  у твердых тел равен 34 %, это значительно меньше, чем у металлов. Из одноатомных твердых тел такой коэффициент  $p$  имеют низкотемпературная модификация олова – серое олово ( $\alpha$ -Sn) – и алмаз. Основу структуры этих материалов составляет ГЦК-решетка. Кроме того, в ней присутствуют дополнительные атомы, которые размещаются в центрах тетраэдрических междоузлий. Они занимают половину тетраэдрических междоузлий ГЦК-решетки. Наличие дополнительных атомов делает структуру менее плотной, чем у ГЦК-решетки. Такую же структуру, как у алмаза и  $\alpha$ -Sn, имеют сфалериты – бинарные эквиатомные системы. Их аналогами являются вюрциты, также бинарные эквиатомные системы, но с ГПУ-решеткой в основе. У сфалеритов и вюрцитов коэффициенты атомной упаковки немного отличаются от 34 %, поскольку размеры атомов, образующих эти структуры, отличаются друг от друга, и базовые ГЦК- и ГПУ-решетки по этой причине искажены. Все перечисленные выше материалы с низкими коэффициентами  $p$  широко используются в науке и технике. В первую очередь это относится к сфалеритам и вюрцитам, многие из которых являются полупроводниками, например ZnS, CdTe, InAs, InSb и другие. Для настоящего исследования был выбран InSb. Он широко применяется в приборостроении: в инфракрасных датчиках, при изготовлении туннельных диодов, датчиков Холла, быстродействующих транзисторов и т. д. Его очистка зонной плавкой осуществляется в атмосфере водорода. Для наблюдения туннелирования водорода в кристаллах необходимо выполнение нескольких условий, в том числе достаточно низкое значение температуры Дебая матрицы, менее 250 К [8]. В этом отношении InSb является перспективным объектом, его температура Дебая составляет 160 К. Измерения коэффициента диффузии  $D$  были выполнены в работе при температуре жидкого азота ( $\sim 77$  К). Как будет показано ниже, значения  $D$  для водорода при столь низкой температуре достаточно, чтобы определить, относится ли исследуемый материал к твердым телам, в которых возможно наблюдение квантовой диффузии, или в нем при всех температурах будет доминировать массоперенос по прыжковому механизму миграции.

## 2. Образцы и методики

Монокристаллы InSb были получены методом Чохральского. Подавляющее большинство методик для измерения коэффициентов диффузии водорода в твердых телах были созданы и ориентированы на исследования металлов, во многих из которых может быть обеспечена достаточно высокая концентрация водорода, чтобы можно было применять известные аналитические методы для измерения концентрационных профилей или потоков атомов во-

дорода. Все материалы с низким коэффициентом  $p$  не являются металлами, характеризуются крайне низкой растворимостью водорода и отсутствием надежных данных по коэффициентам диффузии, особенно полученных с помощью прямых методов при низких температурах. С учетом этих обстоятельств в работе для измерения коэффициентов диффузии дейтерия была применена методика ядерных реакций в режиме онлайн, NRAOL [9]. Ее отличительной особенностью является совмещение во времени трех этапов диффузионного эксперимента: формирования источника диффузии, диффузионного отжига образца и измерения концентрационного профиля  $c(x, t)$ , где  $c$  – концентрация дейтерия на глубине  $x$  в образце,  $t$  – время эксперимента. В соответствии с этим образец размещают в вакуумной камере ускорительной установки и непрерывно облучают дейтронами. Одновременно в камере проводят изотермический диффузионный отжиг образца, в данном случае при температуре жидкого азота, и регистрируют спектры протонов – продуктов ядерной реакции  ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$ . Эти спектры являются источником информации для определения профилей  $c(x, t)$ . Из них находят коэффициенты диффузии  $D$ , при этом используют те или иные решения уравнения диффузии. С помощью NRAOL коэффициенты диффузии дейтерия в материалах могут быть измерены при любых температурах, в том числе при криогенных. Для NRAOL интервал измеряемых значений  $D$  составляет  $10^{-17}$ – $10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с, методика не требует отжига образцов в водороде и может быть применена для исследования диффузии дейтерия в материалах, в которых водород нерастворим. Недостатком методики является ее применимость только для одного изотопа водорода – дейтерия. Это обусловлено наличием ядерной реакции между дейтронами, которая может быть использована для диффузионных измерений; аналогичной реакции между протонами нет.

Эксперименты проводили на 2-МВ ускорителе Ван де Граафа. Энергия частиц первичного пучка дейтронов составляла 650 кэВ, диаметр пучка – 2 мм, силу тока пучка поддерживали постоянной с точностью не хуже 10 %. Статистическая погрешность в определении дозы облучения образцов была около 1 %. Плоская поверхность образца устанавливалась перпендикулярно оси первичного пучка. Внутренний источник диффузии атомов дейтерия, который формировался при облучении образца InSb дейтронами, находился в образце на глубине 5,68 мкм, определенной с помощью программы SRIM [10]. Для регистрации протонов использовали кремниевый поверхностно-барьерный детектор, угол регистрации продуктов реакции составлял 160°. Математическую обработку первичных данных проводили с использованием процедуры сравнения спектров от исследуемых образцов и эталонного образца дейтерида  $\text{ZrCr}_2\text{D}_{0.12}$  с постоянной по глубине концентрацией дейтерия. Образцы InSb плотно прижимали к держателю, который охлаждали проточным жидким азотом. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой с точностью  $\pm 1$  К, спай термопары находился на расстоянии  $\sim 1$  мм от образца. Температура образца при его облучении дейтронами была постоянной, это достигали за счет того, что поддерживали постоянными ток пучка ускорителя и поток жидкого азота.

При математической обработке спектров продуктов ядерной реакции  ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$  использовали два решения уравнения диффузии. Они соответствовали формированию двух различных по структуре внутренних источников диффузии: твердых растворов дейтерия в InSb и дейтерида  $\text{InSb-D}_n$ , который при облучении образца дейтронами находился в равновесии с твердым раствором InSb-D. Для первого сценария решение уравнения диффузии имеет вид [8, 9]

$$c(x, t) = \frac{w}{2D} \left( (x - x_0) \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{sgn}(x - x_0) \right) + (x + x_0) \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x + x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) - 1 \right) \right) +$$

$$+ w \sqrt{\frac{t}{D\pi}} \left( \exp\left(\frac{xx_0}{Dt}\right) + 1 \right) \exp\left(-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}\right); \quad \text{sgn}(x-x_0) = \begin{cases} 1, & x > x_0, \\ -1, & x < x_0. \end{cases} \quad (1)$$

В этом уравнении  $w$  – поток ионов дейтерия при облучении образца;  $x_0$  – глубина залегания внутреннего источника диффузии атомов дейтерия, который формировался при облучении образца дейтронами, в наших экспериментах, как упоминается ниже,  $x_0 = 5,68$  мкм. Для второго сценария было использовано решение [12] для диффузии примеси в пластину толщиной  $x_0$  с постоянной концентрацией  $c^*$  на границе пластины:

$$c(x, t) = c^* \left( 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp\left(-\frac{D\pi^2(2n-1)^2}{4x_0^2} t\right) \cos \frac{\pi(2n-1)x}{2x_0} \right). \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) получены в приближении, что коэффициент диффузии  $D$  не зависит от координаты  $x$  в образце. Такая зависимость, конечно, не исключена. Для того чтобы получить информацию по этому вопросу, была проведена математическая обработка зависимостей  $c(t)$  для разных глубин  $x$  в образце.

### 3. Результаты и обсуждение

Полученные в экспериментах зависимости  $c(t)$  для разных глубин удовлетворительно описывались только уравнением (2), т. е. при облучении образцов дейтерием на глубине  $x_0$  формировался внутренний источник диффузии, в котором концентрация дейтерия была постоянной в течение всего времени облучения образца. Вероятно, это был дейтерид, состоящий из атомов дейтерия, индия и сурьмы; формирование дейтерида, судя по зависимостям  $c(t)$ , происходило за короткое время, примерно за 1000 с. Ясно, что формирование такого источника могло происходить только при низких значениях  $D$ . В работах [8, 9], выполненных с применением методики NRAOL, было получено, что это имеет место при  $D \leq 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с. Это неравенство устанавливает ограничение на значение  $D$  для изотопов водорода в InSb при температуре жидкого азота, независимо от механизма миграции – прыжкового или туннелирования. Вероятно, оно является тривиальным и справедливо для всех твердых тел.

Из рисунка видно, что для обеих глубин в образце отклонения экспериментальных точек от аналитических зависимостей  $c(t)$  в основном не превышали среднеквадратичную ошибку в измерении концентрации дейтерия. Были получены следующие значения:  $D = 3,74 \cdot 10^{-15}$  и  $1,03 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с для глубин 0,1 и 3,2 мкм соответственно. В этих результатах обращает на себя внимание следующее обстоятельство. Среднеквадратичная ошибка в измерении  $D$  составляла около 10 %, в то время как для разных глубин значения  $D$  отличались более чем в 3 раза. Мы предполагаем, что большое отличие коэффициентов диффузии для разных глубин обусловлено концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии. В моделях междоузельного механизма диффузии частота прыжков атома в соседние междоузлия зависит от того, заняты они или свободны. При возрастании концентрации дейтерия с число свободных междоузлий и коэффициент диффузии  $D$  будут уменьшаться. По мере приближения к внутреннему источнику диффузии, т. е. при возрастании глубины  $x$  в образце, эффект блокировки будет усиливаться, что нашло свое отражение в отличии значений  $D$  для глубин 0,1 и 3,2 мкм. В сильно разбавленном растворе эффектом блокировки можно пренебречь, и поэтому при дальнейшем анализе естественно принять, что при температуре жидкого азота коэффициент диффузии дейтерия  $D = 3,74 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с или ненамного больше.

В литературе коэффициенты квантовой диффузии дейтерия при 77 К были определены для трех металлов: Na, K и In [8], они оказались близки друг к другу и составляли от  $0,9 \cdot 10^{-16}$  до  $1,3 \cdot 10^{-16}$  м<sup>2</sup>/с, что в 30 раз меньше, чем для диффузии дейтерия в InSb. На этом ос-

новании можно сделать вывод, что диффузия дейтерия в исследуемом полупроводнике осуществляется с помощью классического прыжкового механизма. С помощью этих результатов можно сделать оценку энергии активации диффузии  $Q$  дейтерия в InSb. Для диффузии водорода в твердых телах надежные данные по частотному фактору  $D_0$  в температурной зависимости коэффициентов диффузии  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$  лежат в интервале  $(10^{-7} - 10^{-8})$  м<sup>2</sup>/с [2]. С учетом результатов работы это дает для дейтерия значение  $Q = (0,10 - 0,11)$  эВ. Это очень низкое, возможно, самое низкое значение энергии активации диффузии в твердых телах по прыжковому механизму, что коррелирует с рекордно низким значением коэффициента атомной упаковки  $p \approx 34\%$  в данном случае и малым размером междоузельного атома.

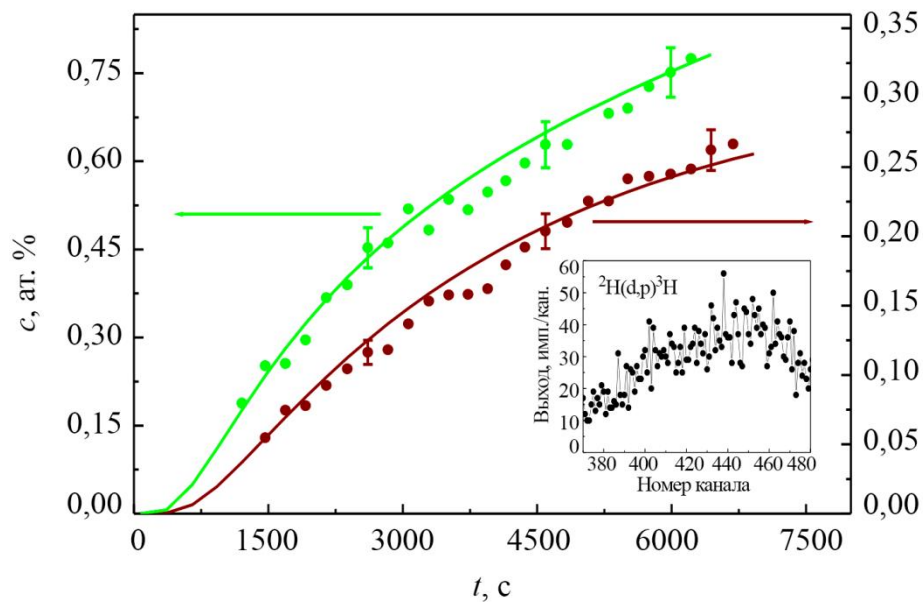


Рисунок. Зависимость концентрации дейтерия  $c$  от времени отжига  $t$  в образце InSb при его непрерывном облучении дейтронами: точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению (2); зеленым цветом показаны результаты для глубины 3,2 мкм в образце, винным – для 0,1 мкм; температура образца 77 К (на вставке для примера показан один из спектров протонов реакции  ${}^2\text{H}(\text{d},\text{p}){}^3\text{H}$ , зарегистрированных при облучении образца)

В литературе во многих работах был рассмотрен вопрос об условиях, необходимых для наблюдения квантовой диффузии водорода в твердых телах. В теоретических и экспериментальных исследованиях было показано, что с точки зрения динамики кристаллической решетки необходимым условием является, как уже отмечалось, достаточно низкая температура Дебая кристалла. В энергетическом отношении, т. е. по высоте и ширине барьера, разделяющего соседние равновесные позиции атомов водорода в решетке, пока не были получены согласующиеся друг с другом результаты различных работ. В частности, в работе [12] этот вопрос был рассмотрен с использованием нескольких модельных представлений: полярона малого радиуса для состояния водорода в кристалле, выражения Ферми для частоты квантовых переходов и теории Борна – Оппенгеймера для описания динамики кристаллической решетки. Работа [12] интересна тем, что в ней были сделаны конкретные предсказания по системам, в которых возможно и, напротив, исключено наблюдение квантовой миграции водорода. Объектами исследования были металлы с ГЦК- и ГПУ-решетками: Pd и Lu. Было сделано предположение, что Pd неперспективен для наблюдения туннелирования, а Lu перспективен. Основанием для этого послужили большие расстояния между ближайшими равновесными позициями атомов водорода в ГЦК-решетке и, напротив, малые в ГПУ-решетке. В последующих экспериментах предсказание в отношении Lu не подтвердилось. Этот факт имеет простое объяснение: в работе [12] не было учтено, что в ГПУ-решетке высокими яв-

ляются коэффициент атомной упаковки  $\rho$  и, как следствие, высота энергетического барьера между соседними равновесными позициями атомов водорода. Таким образом, в работе [12] решающая роль в возможности наблюдения квантовой диффузии водорода отводилась достаточно малому расстоянию между ближайшими равновесными позициями атомов водорода в решетке. Более того, даже было названо конкретное максимальное значение этого параметра:  $d_0 = 0,15$  нм. В связи с этим отметим, что для пяти металлов с ОЦК- и ОЦТ-решетками, в которых наблюдали туннелирование изотопов водорода, это расстояние находилось в интервале от 0,115 до 0,15 нм, т. е. можно говорить о блестящем подтверждении теории, если оставить за скобками ошибочное предсказание для Lu. Отметим также, что в более поздних теоретических работах [13–16] получили подтверждение результаты работы [12] о значениях туннельных матричных элементов и диффузионных траекториях атомов водорода в ОЦК-металлах.

По InSb отсутствует информация о расстоянии между ближайшими равновесными позициями атомов водорода в кристалле, и приходится ориентироваться в этом вопросе на оценки. В решетке InSb существуют два сорта междоузлий. Тетраэдрические расположены внутри элементарной кубической ячейки кристалла, а октаэдрические (их два типа) – в центре куба и на серединах ребер. При наличии такой системы междоузлий в кристалле существуют несколько возможных вариантов для ближайших расстояний между равновесными позициями атомов водорода. Из них наименьшим является расстояние между октаэдрическим междоузлием в центре куба и тетраэдрическим. Для InSb оно равно 0,28 нм, что существенно больше  $d_0 = 0,15$  нм. Это может означать, что кристаллы с предельно низким значением коэффициента атомной упаковки неперспективны для наблюдения квантовой диффузии водорода, что и было получено в данной работе. В то же время такой результат вряд ли является тривиальным, поскольку оценки  $d_0$  в работе [12] могут быть не вполне точными. Кроме того, из-за большой рыхлости кристаллических решеток с низким коэффициентом  $\rho$  значение энергии активации диффузии в них для прыжкового механизма миграции может быть много ниже, чем для металлов, в которых регистрировали квантовую диффузию дейтерия: 0,16 эВ для K, 0,27 эВ для Na и 0,35 эВ для In [8]. Не исключено также, что при уменьшении  $Q$  будет возрастать  $d_0$ , и регистрация квантовой диффузии в кристаллах с коэффициентом  $\rho$  больше 34 % и меньше 68 % окажется возможной. Этот вопрос нуждается в дальнейших исследованиях.

Результаты этой работы не могут быть сопоставлены с некоторыми другими исследованиями по диффузии водорода в сфалеритах. Их проводили в связи с тем, что отжижки в водороде применяют в технологиях синтеза и обработки этих материалов и зарядовое состояние водорода зависит от типа проводимости полупроводников:  $H^+$  в полупроводниках p-типа и  $H^-$  и  $H^0$  в полупроводниках n-типа [17]. Дело в том, что в нелегированных сфалеритах, как отмечалось выше, водород не растворим в заметных количествах, поэтому при отжиге он не поступает в образцы и формально при любой температуре коэффициент диффузии водорода равен нулю. В то же время при легировании сфалеритов некоторыми примесями растворимость становится отличной от нуля, в этих случаях имеет смысл проводить отжижки таких образцов в водороде, измерять концентрационные профили, исследовать процессы неупругой релаксации и определять коэффициенты диффузии. Такого рода исследования были выполнены, например, в легированных азотом и цинком сфалеритах  $GaAs_{1-x}N_x$  и  $GaAs:Zn$  [18, 19]. Постановка работ по нитридным полупроводникам обусловлена, в частности, тем, что внедрение водорода (или дейтерия) кардинально изменяет электронные и структурные свойства кристалла за счет образования комплексов азота и водорода. В таких системах при проникновении водорода в образец происходит образование и диссоциация комплексов N–H(D). Естественно, что скорость массопереноса в присутствии сильного захвата водорода атомами азота будет существенно ниже, чем при свободной диффузии. Например, для дейтерия в  $GaAs_{1-x}N_x$  при 300 °C получено значение  $D = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ , что на порядок ниже полученно-

го в этой работе для InSb при температуре жидкого азота. В теориях и на практике могут быть использованы как значения коэффициентов свободной диффузии, так и значения коэффициентов диффузии в присутствии захватов водорода атомами азота. Это зависит от задачи: для нелегированных сфалеритов и массопереноса между центрами захвата это константы свободной диффузии, а для массопереноса в легированных сфалеритах – коэффициенты диффузии при образовании водородсодержащих комплексов.

#### 4. Заключение

Выполнено измерение коэффициента диффузии изотопа водорода, в данном случае дейтерия, в полупроводнике InSb при температуре жидкого азота. По нашим данным, это первое измерение коэффициента диффузии водорода в полупроводнике и в твердом теле с предельно низким коэффициентом атомной упаковки. Показано, что при температуре жидкого азота диффузия дейтерия в InSb осуществляется с помощью классического прыжкового механизма миграции. Энергия активации диффузии дейтерия в InSb оказалась очень низкой, около 0,1 эВ, что коррелирует с низким значением коэффициента атомной упаковки кристалла InSb. Полученные в работе диффузионные закономерности по диффузии водорода в полупроводнике оказались такими же, как для междоузельной диффузии в металлах. Для полупроводника не обнаружено каких-либо особенностей в температурной зависимости коэффициентов диффузии, эффекте блокировки и зависимости энергии активации диффузии от коэффициента атомной упаковки матрицы.

#### Благодарность

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для ИФМ УрО РАН. Авторы выражают благодарность к.т.н. Нефедовой О. А. за помощь в работе.*

#### Литература

1. Völkl J., Alefeld G. Diffusion of hydrogen in metals // Hydrogen in Metals I. Topics in Applied Physics / ed. by G. Alefeld, J. Völkl. – Berlin, Heidelberg : Springer, 1978. – Vol 28. – P. 321–348. – DOI: 10.1007/3540087052\_51.
2. Diffusion in Solid Metals and Alloys / H. Bakker, H. P. Bonzel, C. M. Bruff et al. / ed. by H. Mehrer. – Berlin, Heidelberg : Springer, 1990. – Vol. 26. – 747 p.
3. Kimizuka H., Ogata S., Shiga M. Unraveling anomalous isotope effect on hydrogen diffusivities in fcc metals from first principles including nuclear quantum effects // Physical Review B. – 2019. – Vol. 100 (2). – 024104. – DOI: 10.1103/PhysRevB.100.024104.
4. Kashlev Yu. A. Three regimes of diffusion migration of hydrogen atoms in metals // Theoretical and Mathematical Physics. – 2005. – Vol. 145. – P. 1590–1603. – DOI: 10.1007/s11232-005-0185-8.
5. Simultaneous deep tunneling and classical hopping for hydrogen diffusion on metals / W. Fang, J. O. Richardson, J. Chen, X. Z. Li, A. Michaelide // Phys Rev Lett. – 2017. – Vol. 119 (12). – 126001. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.126001.
6. Sundell P. G., Wahnström G. Activation energies for quantum diffusion of hydrogen in metals and on metal surfaces using delocalized nuclei within the density-functional theory // Phys Rev Lett. – 2004. – Vol. 92 (15). – 155901. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.155901.
7. Di Stefano D., Mrovec M., Elsässer C. First-principles investigation of quantum mechanical effects on the diffusion of hydrogen in iron and nickel // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 92 (22). – 224301. – DOI: 10.1103/PhysRevB.92.224301.

8. First observation of quantum diffusion in non-cubic metal: deuterium diffusion in In / V. Vykhodets, O. Nefedova, T. Kurennykh, E. Vykhodets // *Metals*. – 2023. – Vol. 13. – 394. – DOI: 10.3390/met13020394.
9. Deuterium diffusion in proton conductors  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  and  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  at room temperature / V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh, O. A. Nefedova, V. P. Gorelov, A. Yu. Stroeva, V. B. Balakireva, E. V. Vykhodets, S. I. Obukhov // *Solid State Ionics*. – 2014. – Vol. 263. – P. 152–156. – DOI: 10.1016/j.ssi.2014.06.003.
10. Ziegler J. F., Biersack J. P., Ziegler M. D. SRIM – The Stopping and Ranges of Ions in Matter. – URL: <http://www.srim.org> (accessed April 10, 2019).
11. Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. – 2nd edition. – Oxford University Press, 1975. – 414 p.
12. Schober H. R., Stoneham A. M. Diffusion of hydrogen in transition metals // *Journal of the Less Common Metals*. – 1991. – Vols. 172–174. – P. 538–547. – DOI: 10.1016/0022-5088(91)90174-3.
13. Johnson D. F., Carter E. A. Hydrogen in tungsten: absorption, diffusion, vacancy trapping, and decohesion // *J. Mater. Res.* – 2010. – Vol. 25. – P. 315–327. – DOI: 10.1557/jmr.2010.0036.
14. Jiang D. E., Carter E. A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – 064102. – DOI: 10.1103/PhysRevB.70.064102.
15. Quantum-thermal crossover of hydrogen and tritium diffusion in  $\alpha$ -iron / T. Yoshikawa, T. Takayanagi, H. Kimizuka, M. Shiga // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol. 116. – P. 23113–23119. – DOI: 10.1021/jp307660e.
16. Kimizuka H., Mori H., Ogata S. Effect of temperature on fast hydrogen diffusion in iron: a path-integral quantum dynamics approach // *Phys. Rev. B*. – 2011. – Vol. 83. – 094110. – DOI: 10.1103/PhysRevB.83.094110.
17. Pearton S. J., Corbett J. W., Borenstein J. T. Hydrogen diffusion in crystalline semiconductors // *Physica B: Condensed Matter*. – 1991. – Vol. 170 (1–4). – P. 85–97. – DOI: 10.1016/0921-4526(91)90109-R.
18. Hydrogen diffusion in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  / R. Trotta, D. Giubertoni, A. Polimeni, M. Bersani, M. Capizzi, F. Martelli, S. Rubini, G. Bisognin, M. Berti // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – DOI: 10.1103/PhysRevB.80.195206.
19. Quantum diffusion of deuterium in  $\text{GaAs:Zn}$  / G. Cannelli, R. Cantelli, F. Cordero, E. Giovine, F. Trequattrini, M. Capizzi, A. Frova // *Solid State Communications*. – 1996. – Vol. 98 (10). – P. 873–877. – DOI: 10.1016/0038-1098(96)00068-3.