

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКОГО МГРИИТА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 2 ДО 350 К

А.А. Ярославцев, Д.С. Незнахин, С.А. Тарелкин

Алексей Алексеевич Ярославцев\*

Лаборатория функциональных наноматериалов, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190  
E-mail: yaroslavzhev@tinsum.ru\*

Сергей Александрович Тарелкин

Лаборатория физических свойств наноструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190  
E-mail: Sergey.tarelkin@gmail.com

Дмитрий Сергеевич Незнахин

Отдел магнетизма твердых тел, НИИ физики и прикладной математики, Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация, 620002  
E-mail: D.S.Neznakhin@urfu.ru

*Теплоемкость и намагниченность были измерены для синтетического Мгриита,  $Cu_3AsSe_3$ , в диапазоне температур от 2 до 350 К. Обнаружено, что теплоемкость может быть описана моделью Дебая с тремя дополнительными осцилляторами Эйнштейна. Характерные особенности, наблюдаемые на температурных зависимостях теплоемкости, рассматриваются в контексте изменения электронной и фононной структур. График зависимости намагниченности от температуры имеет отклонение от парамагнитного хода при 44 К и при 170-200 К, где намагниченность увеличивается, и при 285-295 К, где она уменьшается. По-видимому, в диапазоне температур 170-295 К в образце реализуется особое магнитное состояние. При температурах 2, 250 и 300 К получены петли гистерезиса. Детальное исследование намагниченности в малых магнитных полях показывает ход, характерный для парамагнитных (при 2 и 250 К) или диамагнитных (при 300 К) материалов, и показывает слабый ферромагнетизм в исследуемом соединении. Это может быть следствием наличия ферромагнитных примесей. Температурная зависимость теплоемкости имеет отклонение от закона Дебая при температурах 170 К и 285 К. Аномалии теплоемкости и намагниченности могут быть следствием изменения количества числа парамагнитных центров. Этот процесс связан с переходом электронов между положениями меди  $Cu(I)$  до достижения критической температуры. Предполагается, что ниже этой температуры электроны «замерзают». Этот процесс заключается в «заморозке» электронных спинов на ионах  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$  в рамках кластеров  $Cu_6S_{13}$  и тетраэдрических комплексов  $Cu(I)S_4$ . Также теплоемкость образца  $Cu_3AsSe_3$  смоделирована функцией Дебая с тремя дополнительными осцилляторами Эйнштейна при температурах 44 К, 185 К и 290 К. Расчетные и экспериментальные зависимости теплоемкости согласуются.*

**Ключевые слова:** Мгриит, транспортные свойства, намагниченность, магнитный гистерезис, модель Дебая

## HEAT CAPACITY AND MAGNETIZATION OF THE SYNTHETIC MGRIITE WITHIN THE RANGE OF 2-350 K

A.A. Yaroslavtsev, D.S. Neznakhin, S.A. Tarelkin

Alexey A. Yaroslavtsev\*

Laboratory for Functional Nanomaterials, Technological Inst. for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentrlnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 142190, Russia

E-mail: yaroslavzev@tinsum.ru\*

Sergey A. Tarelkin

Laboratory of Physical Properties of Nanostructures, Technological Inst. for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentrlnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 142190, Russia

E-mail: Sergey.tarelkin@gmail.com

Dmitriy S. Neznakhin

Department of Solid State Magnetism Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Mira st., 19, Ekaterinburg, 620002, Russia

E-mail: D.S.Neznakhin@urfu.ru

*The heat capacity and the magnetization of the synthetic Mgriite,  $Cu_3AsSe_3$ , within the range of 2-350 K were measured. It was found that the heat capacity can be described by a Debye term and three Einstein oscillators. The features of the temperature dependences of the heat capacity and the magnetization are considered in the context of a change in electron and phonon structures. The graph of the magnetization temperature dependence has a deviation from paramagnetic type at 44 K, at 170–200 K, where magnetization increases, and at 285–295 K, where it decreases. Apparently, in the temperature range of 170–295 K, a special magnetic state is realized in a sample. At temperatures of 2, 250 and 300 K hysteresis loops are measured. A detailed study at the small magnetic fields that typical for paramagnetic (at 2 and 250 K) or diamagnetic (at 300 K) materials shows a weak ferromagnetism for the studied compound. It could be a consequence of the presence of ferromagnetic impurities. The heat capacity temperature dependence has a deviation from Debye law at temperatures 170 K and 285 K. Anomalies in the heat capacity and the magnetization dependences can be a consequence of a quantitative change in the paramagnetic centers number. The process usually is associated with the transition of electrons between Cu(I) copper positions up to the critical temperature. It is proposed that below this temperature the electrons are "freeze". This is described as the freezing of electron spins on  $Cu^+$  and  $Cu^{2+}$  ions in the framework of  $Cu_6S_{13}$  clusters and Cu(I) $S_4$  tetrahedral complexes. Also the heat capacity of  $Cu_3AsSe_3$  has been modeled by the Debye term and three Einstein oscillators with characteristic temperatures at 44 K, 185 K and 290 K. Calculated and experimental data are in agreement.*

**Key words:** Mgriite, transport properties, magnetization, magnetic hysteresis, Debye term

### Для цитирования:

Ярославцев А.А., Незнахин Д.С., Тарелкин С.А. Теплоемкость и намагниченность синтетического мгриита в диапазоне температур от 2 до 350 К. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 39-44

### For citation:

Yaroslavtsev A.A., Neznakhin D.S., Tarelkin S.A. Heat capacity and magnetization of synthetic mgriite within the range of 2-350 K. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 39-44

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения из группы сульфоселей рассматриваются новыми функциональными материалами для термоэлектрических устройств [1]. Данные соединения интересны ввиду низкой величины

теплопроводности и, как следствие, высоким значением параметра термоэлектрической добротности. Также эти соединения широко распространены в природе и относительно просты в получении.

В литературе широко освещены предполагаемые причины особенностей теплопроводности

сульфосолей [1, 2]. Одно соединение из группы сульфосолей, которое является изовалентным аналогом  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ , с общей структурной формулой  $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$ ) обладает добротностью 1,13 при 575 К [3]. Такой высокий коэффициент добротности получен из-за уменьшения теплопроводности за счет введения переходного металла в позицию М. Данный металл рассматривается как изолированный атом внедрения, который вносит вклад в фононные моды кристалла и уменьшает теплопроводность [1]. Наряду с внедрением атомов замещения в кристаллической решетке в позиции меди представляет интерес изовалентное замещение в структуре других атомов [4, 5].

Одним из соединений, которое является изовалентным аналогом тетраэдрита, является синтетический Мгриит с формулой  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ . Впервые структура описана Дымковым [6] в 1982 г. Данное соединение обладает кубической сингонией (пространственная группа  $m\bar{3}m$ ,  $a = 0,553$  нм). Ввиду схожих физических свойств с соединениями из группы тетраэдритов, синтетический Мгриит с формулой  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  – потенциальный функциональный материал для термоэлектрических приборов.

В работе проведены измерения и моделирования теплоемкости синтетического Мгриита  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  в широком диапазоне температур. Рассмотрено поведение удельной намагниченности исследуемого образца. Так же рассмотрена возможная природа структурных трансформаций.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединение  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  синтезировано в кварцевых ампулах с инертной средой. В качестве исходных материалов использованы реактивы высокой чистоты не ниже марки “особо чистый”. Исходная шихта составлена в соотношении 3Cu:1As:3Se (избыток по Se составлял 3-5 %). Точность определения температуры в рабочей камере печи соответствовала 0,5 К при 600 К и 1 К при 1100 К (термопара платина/платина – 10% родий использовалась для контроля температуры). Синтез проведен в четыре этапа. Первый – медленное нагревание в печи (10-15 ч) до температуры, превышающей температуру плавления легколетучего компонента (серы) на 10-30 К; второй – поддержание данной температуры 20-30 ч. После этого увеличение температуры до полного плавления образовавшегося в ампуле вещества в течении 40-50 ч и поддержание этой температуры постоянной 20-30 ч. Последний этап, понижение температуры до 2/3 от температуры плавления и отжиг соединения 30-40 ч. После спекания

полученный образец подвергался направленной перекристаллизации в двухзонной печи по методу Стокбаера-Бриджмена.

Рентгеноструктурный анализ проведен при комнатной температуре на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). Полученное соединение относится к кубической сингонии  $m\bar{3}m$  и имеет элементарную ячейку с параметром  $a = 0,553$  нм (PDF 40-1251). Элементный состав (ускоряющие напряжение 22 кВ, размер апертуры 30 мкм), полученный с области образца 100 на 100 мкм<sup>2</sup>, показывает соотношение элементов Cu:As:Se как 37,9:14,8:47,3.

Магнитные свойства образцов измерены с помощью магнитоизмерительного комплекса MPMS-XL7 EC (Quantum Design, США) с первичным преобразователем на основе СКВИДа в диапазоне температур от 2 до 350 К и в постоянных магнитных полях напряженностью до 70 кЭ. Для проведения измерений образец крепили на длинную ленту каптона внутри пластиковой трубки, размеры которой существенно больше линейных размеров образца и градиентометра второго порядка, состоящего из четырех измерительных витков. Вклад от элементов крепления был полностью исключен в процессе измерения. Источником постоянного магнитного поля являлся сверхпроводящий соленоид на основе соединения  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .

Теплоемкость измерена при помощи измерительного комплекса PPMS (Quantum Design, США) в диапазоне температур от 2 до 350 К. Измерения проводились методом релаксации теплового импульса [7].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

График зависимости удельной намагниченности от температуры, измеренный в магнитном поле напряженностью 10 кЭ, представлен на рис. 1. Плавное уменьшение удельной намагниченности ( $\sigma$ ) с ростом температуры характерно для парамагнетиков. Однако на зависимости  $\sigma(T)$  существуют отклонения от монотонного хода. Так, при температуре 44 К наблюдается пик удельной намагниченности, в интервале температур 170-200 К происходит рост удельной намагниченности, а при температуре 285-295 К происходит ее падение. Повидимому, в интервале температур 170-295 К реализуется особое магнитное состояние в соединении синтетического Мгриита. При температурах 2, 250 и 300 К измерены петли гистерезиса (рис. 2). Рост намагниченности при увеличении температуры при температурах 2 и 250 К также говорит о

том, что исследуемое соединение является парамагнетиком. Однако, для температур выше 300 К намагниченность становится отрицательной, что говорит о доминировании диамагнетизма. Ветви петли гистерезиса располагаются во втором и четвертом квадрантах, что соответствует диамагнетикам. Детальное исследование в области малых магнитных полей при учете парамагнетизма (при 2 и 250 К) или диамагнетизма (при 300 К) позволили обнаружить слабый ферромагнетизм в исследуемом соединении, который, по-видимому, связан с наличием ферромагнитных примесей в синтезированном соединении. Петли гистерезиса представлены на вставке рис. 2.

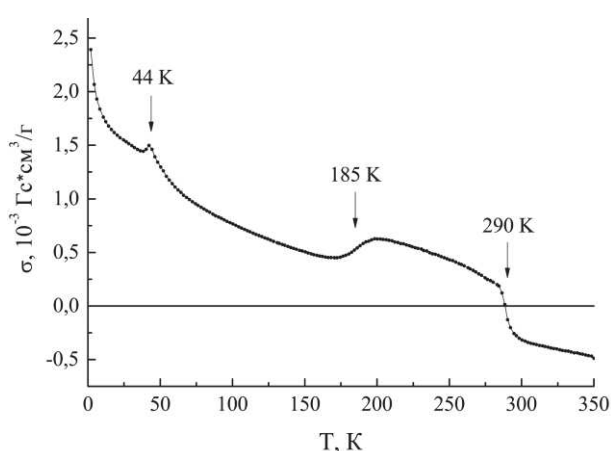


Рис. 1. График зависимости удельной намагниченности от температуры в магнитном поле 10 кЭ. Стрелками на графике показано отклонение от парамагнитного хода

Fig. 1. The specific magnetization vs temperature in the magnetic field of 10 kOe. The arrows in the graph show the deviation from the paramagnetic course

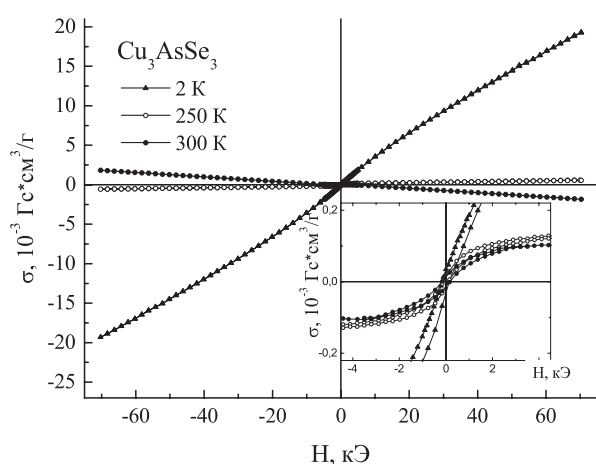


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности от величины внешнего магнитного поля. На вставке: фрагменты петель гистерезиса, полученные после вычета парамагнитного/диамагнитного вкладов

Fig. 2. The specific magnetization loops. Inset: fragments of the hysteresis loops obtained after deducting the paramagnetic / diamagnetic contributions

Изменение магнитных свойств вещества и аномалия на зависимости удельной намагниченности от температуры может быть следствием изменения количества парамагнитных центров в синтетическом Мгриите с понижением температуры по аналогии с теннантитом  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  [8, 9] и тетраэдритом  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  [10, 11]. В литературе этот процесс связывают с переходом электронов между позициями меди  $\text{Cu(I)}$  до наступления критической температуры. Предполагается, что при этой температуре происходит «замерзание» электронов на ионах  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , в рамках кластеров  $\text{Cu}_6\text{S}_{13}$  и тетраэдрических комплексов  $\text{Cu(I)}\text{S}_4$ .

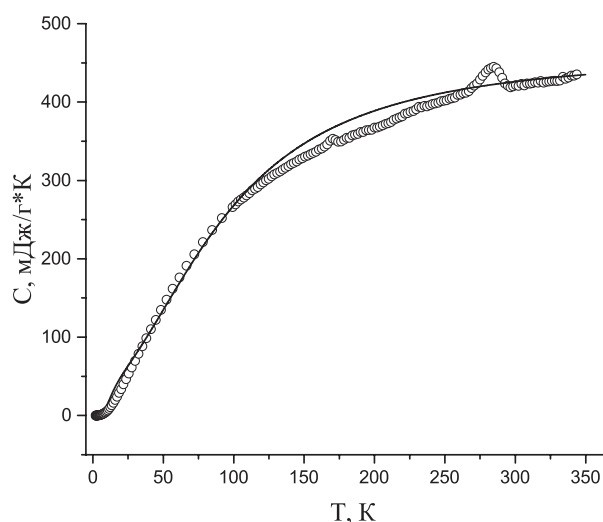


Рис. 3. Зависимость теплоемкости образца  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  от температуры. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — модельные значения теплоемкости

Fig. 3. The heat capacity of  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ . Points — experimental data, solid line — model values of the heat capacity

На рис. 3 представлена экспериментальная и теоретическая зависимость теплоемкости ( $C$ ) образца от температуры. Экспериментальная зависимость  $C(T)$  имеет особенности при 170 и 285 К, которые не описываются функцией Дебая. При этих же температурах наблюдаются отклонения удельной намагниченности, описанные выше. Расчетная кривая теплоемкости получена вычислением функции Дебая с тремя дополнительными осцилляторами Эйнштейна [2]:

$$C_p(T) = 9R \frac{T^3}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^{-x} x^4}{(e^x - 1)^2} dx + 3R \sum_{i=1}^3 \frac{e^{-\frac{\theta_{ei}}{T}} \left(\frac{\theta_{ei}}{T}\right)^2}{(e^{\frac{\theta_{ei}}{T}} - 1)^2},$$

где  $\theta_D$  — температура Дебая,  $\theta_{ei}$  — температура соответствующего осциллятора Эйнштейна. Осцилляторы Эйнштейна описывают дополнительный фоновый вклад в общий спектр, ввиду наличия низ-



коэнергетических мод. Предполагается, что подобные моды возникают из-за высоких тепловых ангармонических колебаний меди [12]. Данное представление применено в предположении, что исследуемое соединение  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  обладает подобными особенностями распределения меди, как и  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Температура Дебая при вычислении теплоемкости принята  $\theta_d = 500$  К. Значения для осцилляторов Эйнштейна составляют  $\theta_{e1} = 290$  К,  $\theta_{e2} = 185$  К и  $\theta_{e3} = 44$  К, которые определены из температурной зависимости удельной намагниченности. Полученная теоретическая зависимость теплоемкости хорошо согласуется с экспериментальными данными. Наличие осцилляторов Эйнштейна, имеющих место благодаря ангармоническим тепловым колебаниям атомов, уменьшает теплопроводность и, как следствие, улучшает термоэлектрические свойства.

## ВЫВОДЫ

В работе рассмотрены магнитные и тепловые свойства синтетического Мгриита,  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ . Установлено, что теплоемкость хорошо описывается функцией Дебая с тремя осцилляторами Эйнштейна с характеристическими температурами 290, 185 и 44 К соответственно. Характеристические температуры осцилляторов Эйнштейна соответствуют температурам изменения магнитного состояния синтетического Мгриита. Сопоставление критических температур, определенных из  $\sigma(T)$  и  $C(T)$ , показывает, что при 185 и 290 К происходят магнитные фазовые переходы, которые, по-видимому, связаны с «заморозкой» спинов электронов на ионах  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

*Авторы выражают благодарность Бабушкину А.Н. за предоставленный образец. Результаты частично получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 3.6121.2017/8.9.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Heo J., Laurita G., Muir S., Subramanian M.A., Keszler D.A. Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites. *Chem. Mater. American Chemical Society*. 2014. V. 26. N 6. P. 2047–2051. DOI: 10.1021/cm404026k.
2. Lara-Curzio E., May A.F., Delaire O., McGuire M.A., Lu X., Liu C.-Y., Case E.D., Morelli D.T. Low-temperature heat capacity and localized vibrational modes in natural and synthetic tetrahedrites. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 19. P. 193515. DOI: 10.1063/1.4878676.
3. Suekuni K., Tomizawa Y., Ozaki T., Koyano M. Systematic study of electronic and magnetic properties for  $\text{Cu}_{12-x}\text{TM}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (TM = Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) tetrahedrite. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 14. P. 143702. DOI: 10.1063/1.4871265.
4. Lu X., Morelli D.T., Wang Y., Lai W., Xia Y., Ozolins V. Phase Stability, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties of  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$  Solid Solutions. *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 6. P. 1781–1786. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04796.
5. Бабушкин А.Н., Соболев О.Я. Магнитная восприимчивость сульфосолей меди типа А3IBVC3VI. *Неорганические материалы*. 1982. Т. 18. № 4. С. 627–629.
6. Дымков Ю.М. Мгриит  $(\text{Cu,Fe})_3\text{AsSe}_3$  — новый минерал. *Записки Российской минералогического общества*. 1982. Т. 111. № 2. С. 215–219.
7. Hwang J.S., Lin K.J., Tien C. Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter. *Rev. Sci. Instrum.* 1997. V. 68. N 1. P. 94. DOI: 10.1063/1.1147722.
8. Gainov R.R., Dooglav A.V., Pen'kov I.N. Evidence for low-temperature internal dynamics in  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  according to copper NQR and nuclear relaxation. *Solid State Commun.* 2006. V. 140. N 11–12. P. 544–548. DOI: 10.1016/j.ssc.2006.09.015.

## REFERENCES

1. Heo J., Laurita G., Muir S., Subramanian M.A., Keszler D.A. Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites. *Chem. Mater. American Chemical Society*. 2014. V. 26. N 6. P. 2047–2051. DOI: 10.1021/cm404026k.
2. Lara-Curzio E., May A.F., Delaire O., McGuire M.A., Lu X., Liu C.-Y., Case E.D., Morelli D.T. Low-temperature heat capacity and localized vibrational modes in natural and synthetic tetrahedrites. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 19. P. 193515. DOI: 10.1063/1.4878676.
3. Suekuni K., Tomizawa Y., Ozaki T., Koyano M. Systematic study of electronic and magnetic properties for  $\text{Cu}_{12-x}\text{TM}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (TM = Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) tetrahedrite. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 14. P. 143702. DOI: 10.1063/1.4871265.
4. Lu X., Morelli D.T., Wang Y., Lai W., Xia Y., Ozolins V. Phase Stability, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties of  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$  Solid Solutions. *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 6. P. 1781–1786. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04796.
5. Babushkin A.N., Sobolev O.Ya. Magnetic susceptibility of copper sulfosalts of the A3IBVC3VI type. *Neorganicheskiye materialy*. 1982. V. 18. N 4. P. 627–629 (in Russian).
6. Dymkov Yu.M. Mgrit  $(\text{Cu,Fe})_3\text{AsSe}_3$  — new mineral. *Zapiski Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva*. 1982. V. 111. N 2. P. 215–219 (in Russian).
7. Hwang J.S., Lin K.J., Tien C. Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter. *Rev. Sci. Instrum.* 1997. V. 68. N 1. P. 94. DOI: 10.1063/1.1147722.
8. Gainov R.R., Dooglav A.V., Pen'kov I.N. Evidence for low-temperature internal dynamics in  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  according to copper NQR and nuclear relaxation. *Solid State Commun.* 2006. V. 140. N 11–12. P. 544–548. DOI: 10.1016/j.ssc.2006.09.015.

9. **Ярославцев А.А., Незнахин Д.С., Аликин Д.О., Бабушкин А.Н.** Магнитный фазовый переход в синтетическом теннантите  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  в диапазоне температур 120–130 К. *Перспективные материалы*. 2016. № 2. С. 12–16.
10. **Nasonova D.I., Presniakov I.A., Sobolev A.V., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V.** Role of iron in synthetic tetrahedrites revisited. *J. Solid State Chem.* 2016. V. 235. P. 28–35. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.12.015.
11. **Nasonova D.I., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V.** Low-Temperature Structure and Thermoelectric Properties of Pristine Synthetic Tetrahedrite  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 18. P. 6621–6627. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02720.
12. **Mishra T.P., Koyano M., Oshima Y.** Detection of large thermal vibration for Cu atoms in tetrahedrite by high-angle annular dark-field imaging. *Appl. Phys. Express*. 2017. V. 10. N 4. P. 45601. DOI: 10.7567/APEX.10.045601.
9. **Yaroslavtsev A.A., Neznakhin D.S., Alikin D.O., Babushkin A.N.** Magnetic phase transition in synthetic tennantite  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  in the temperature range of 120–130 K. *Perspektivnyye materialy*. 2016. N 2. P. 12–16 (in Russian).
10. **Nasonova D.I., Presniakov I.A., Sobolev A.V., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V.** Role of iron in synthetic tetrahedrites revisited. *J. Solid State Chem.* 2016. V. 235. P. 28–35. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.12.015.
11. **Nasonova D.I., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V.** Low-Temperature Structure and Thermoelectric Properties of Pristine Synthetic Tetrahedrite  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 18. P. 6621–6627. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02720.
12. **Mishra T.P., Koyano M., Oshima Y.** Detection of large thermal vibration for Cu atoms in tetrahedrite by high-angle annular dark-field imaging. *Appl. Phys. Express*. 2017. V. 10. N 4. P. 45601. DOI: 10.7567/APEX.10.045601.

*Поступила в редакцию 04.07.2017  
Принята к опубликованию 07.09.2017*

*Received 04.07.2017  
Accepted 07.09.2017*