

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.958

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ СОЕДИНЕНИЙ $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ И $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$

© 2020 г. Ю. В. Князев^a, А. В. Лукоянов^{a, b, *}, Ю. И. Кузьмин^a,
Р. Д. Мухачев^b, С. Гупта^{c, d}, К. Г. Суреш^c

^aИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^cИндийский Технологический Институт Бомбея, Мумбай, 400076 Индия

^dКафедра электронной науки и инженерии, Университет Киото, Киото, 615-8510 Япония

*e-mail: lucoyanov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 06.02.2020 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принята к публикации 11.02.2020 г.

В рамках метода GGA + U с учетом влияния сильных электронных корреляций в $4f$ -оболочке Er и Tm, а также нестехиометричности состава рассчитаны спин-поляризованные электронные структуры, магнитные моменты и спектры оптической проводимости тройных соединений $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$. В результате расчета получено антиферромагнитное упорядочение для обоих интерметаллидов с эффективными магнитными моментами, точно воспроизводящими опубликованные экспериментальные значения. Эллипсометрическим методом в энергетическом интервале 0.078–5.64 эВ измерены оптические свойства данных соединений. Показано, что основные особенности экспериментальных кривых интерпретируются на основе рассчитанных плотностей электронных состояний. Хорошее соответствие магнитных моментов и межзонных оптических проводимостей, рассчитанных из первых принципов, с экспериментальными данными указывает на важность учета сильных электронных корреляций и нестехиометричности состава при расчете электронной структуры соединений с тяжелыми редкоземельными металлами типа $\text{RSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$.

Ключевые слова: электронная структура, оптические свойства, соединения редкоземельных металлов

DOI: 10.31857/S001532302006008X

ВЕДЕНИЕ

Повышенное внимание к изучению тройных интерметаллических соединений, образующих семейство RTX (где R-редкоземельный металл, T, X – различные d - и p -элементы), обусловлено большим разнообразием их магнитных и электронных характеристик, представляющих интерес для фундаментальных исследований и практического использования (см. обзоры [1, 2]). В данных материалах наблюдается широкий диапазон интересных физических явлений, связанных с образованием различных магнитных фаз, обнаружением немагнитных переходов, сверхпроводимости, тяжелых фермионов, состояния спинового стекла [3–10]. Такие уникальные свойства, как гигантские магнетокалорический и магнеторезистивный эффекты, высокая способность к абсорбции атомарного водорода [11–15], позволяют рассматривать ряд интерметаллидов данного семейства в качестве материалов, подходящих для функциональных приложений. Проведенные исследования показали, что

природа указанных явлений связана со своеобразием электронной структуры соединений, а именно с сосуществованием различных по своей природе f -состояний редкоземельного и d - и p -состояний переходных металлов, особенностями гибридизации и обменного взаимодействия между ними.

В последние годы было синтезировано и исследовано большое количество тройных соединений в самых разнообразных кристаллических структурах и композициях, в том числе, с магнитными и немагнитными элементами. Большой интерес вызывает группа интерметаллидов почти эквиатомного состава $\text{RSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ с орторомбической кристаллической структурой типа ZnSi_2 , о получении и исследовании которой впервые сообщается в [16]. Магнитные, транспортные и структурные свойства ряда представителей данной группы изучались в работах [17–22]. Нейтронографические исследования [17], а также изменения электрических и магнитных характеристик

[19, 22] свидетельствуют о наличии в данных сплавах антиферромагнитного упорядочения при низких температурах. Для интерметаллидов $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ температуры магнитных переходов в антиферромагнитное состояние составляют соответственно $T_N = 4.7$ и $T_N = 0.35$ К. Установлено [22, 23], что соединение $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ обладает аномально высоким магнетокалорическим эффектом, величина которого сравнима с максимальными значениями, полученными для тройных металлических систем. Большая вариативность физических свойств таких материалов мотивирует исследование их электронной структуры. В данной работе, наряду с экспериментальным изучением оптических свойств, выполнены расчеты энергетического спектра соединений $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$.

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Интерметаллические соединения $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ кристаллизуются в орторомбической структуре типа ZrSi_2 (пространственная группа симметрии $Cmcm$, номер группы 63). Параметры кристаллической решетки: $a = 4.224(3)$ Å, $b = 16.061(1)$ Å, $c = 4.039(3)$ Å для $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $a = 4.202(1)$ Å, $b = 15.935(5)$ Å, $c = 4.025(1)$ Å для $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ [22]. На заключительном этапе выплавленные слитки подвергались многочасовому гомогенизирующему отжигу при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили однофазность орторомбической структуры типа ZnSi_2 , описываемой centrosymmetric группой пространственной группой $Cmcm$ (№ 63). В элементарной ячейке содержится две формульные единицы, атомы располагаются в позициях с точечной симметрией $4c$ (0, y , 1/4), но с разными значениями координаты y и заселенностью для каждого типа атомов: Er – (0, 0.09631(4), 1/4), Sn1 – (0, 0.74642(7), 1/4) с заселенностью 0.88(2), Ge1 – (0, 0.74642(7), 1/4) с заселенностью 0.12(2), Ge2 – (0, 0.4437(1), 1/4) с заселенностью 0.80(2) и Sn2 – (0, 0.4437(1), 1/4) с заселенностью 0.20(2). Также в соединении $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$: для Tm – (0, 0.09627(3), 1/4) с полной заселенностью 1.00, Sn1 – (0, 0.74638(5), 1/4) с заселенностью 0.84(1), Ge1 – (0, 0.74638(5), 1/4) с небольшой заселенностью 0.16(1), Ge2 – (0, 0.44322(8), 1/4) с заселенностью 0.82(1) и Sn2 – (0, 0.44322(8), 1/4) с заселенностью 0.18(1). Данные значения параметров кристаллической структуры использовались для расчета электронной структуры.

Для определения электронной структуры, включая плотности электронных состояний и оценки теоретической оптической проводимости интерметаллидов $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$, были проведены самосогласованные расчеты методом $GGA + U$ [24] в компьютерном пакете

QUANTUM ESPRESSO [25]. Обменно-корреляционный потенциал основан на приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) в форме Педью–Бурке–Эрзерхофа (PBE) [26]. В расчетах использовались псевдопотенциалы, полученные в рамках метода присоединенных плоских волн (PAW) стандартной библиотеки QUANTUM ESPRESSO, а именно, (Er или Tm).GGA-PBE-paw-v1.0.UPF [27], Sn.pbe-dn-kjpraw_psl.0.2.2.UPF и Ge.pbe-dn-kjpraw_psl.0.2.UPF. Энергия разложения плоских волн была ограничена энергетическим пределом (energy cutoff) в 60 Ry для обеспечения достаточной сходимости цикла самосогласования во время расчетов. Для интегрирования в обратном пространстве была использована сетка из $8 \times 8 \times 8$ k -точек. Сильные электронные корреляции в $4f$ оболочке Er (Tm) учитывались в методе $GGA + U$ при помощи параметров прямого кулоновского взаимодействия $U = 4.9$ (6.2) эВ и обменного взаимодействия $J_H = 0.7$ эВ. Величина обменного взаимодействия была рассчитана в подходе суперячейки, значения U ранее использовались в расчетах и были оценены из экспериментальных данных, см. работу [28] и ссылки в ней. Для учета нестехиометрического состава соединений $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ были проведены несколько расчетов для случаев полной заселенности узлов ионами Ge и Sn. Затем полные и парциальные плотности электронных состояний усреднялись пропорционально экспериментальным значениям заселенностей.

В расчетах $GGA + U$ для соединений $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ моделировалось антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов редкоземельных ионов в соответствии с экспериментальными данными, где магнитная восприимчивость хорошо описывается законом Кюри–Вейсса [22]. Для других соединений $\text{RSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ с тяжелыми редкоземельными металлами Tb, Dy, Ho и Er также обнаружено антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов редкоземельных ионов [29]. Рассчитанные величины магнитных (спиновых) моментов составили $3.0 \mu_B$ на ион Er и $2.0 \mu_B$ на ион Tm, ионы Ge и Sn не имеют магнитного момента в данных интерметаллидах. Для правильного сравнения с имеющимися экспериментальными данными необходимо учесть орбитальный вклад в моменты $L = 6$ для ионов Er^{3+} и $L = 5$ для ионов Tm^{3+} . Тогда полные моменты составляют $J = 7.5$ (Er) и $J = 6.0$ (Tm). При факторе Ланде $g = 6/5$ (Er) и $g = 7/6$ (Tm), величины эффективных магнитных моментов составляют $9.6 \mu_B$ для $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $7.6 \mu_B$ для $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$. Экспериментальные значения этих величин для данных сплавов равны соответственно $9.6 \mu_B$ [23] и $7.56 \mu_B$ [16].

Результаты расчетов полной плотности электронных состояний $N(E)$ соединений $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$

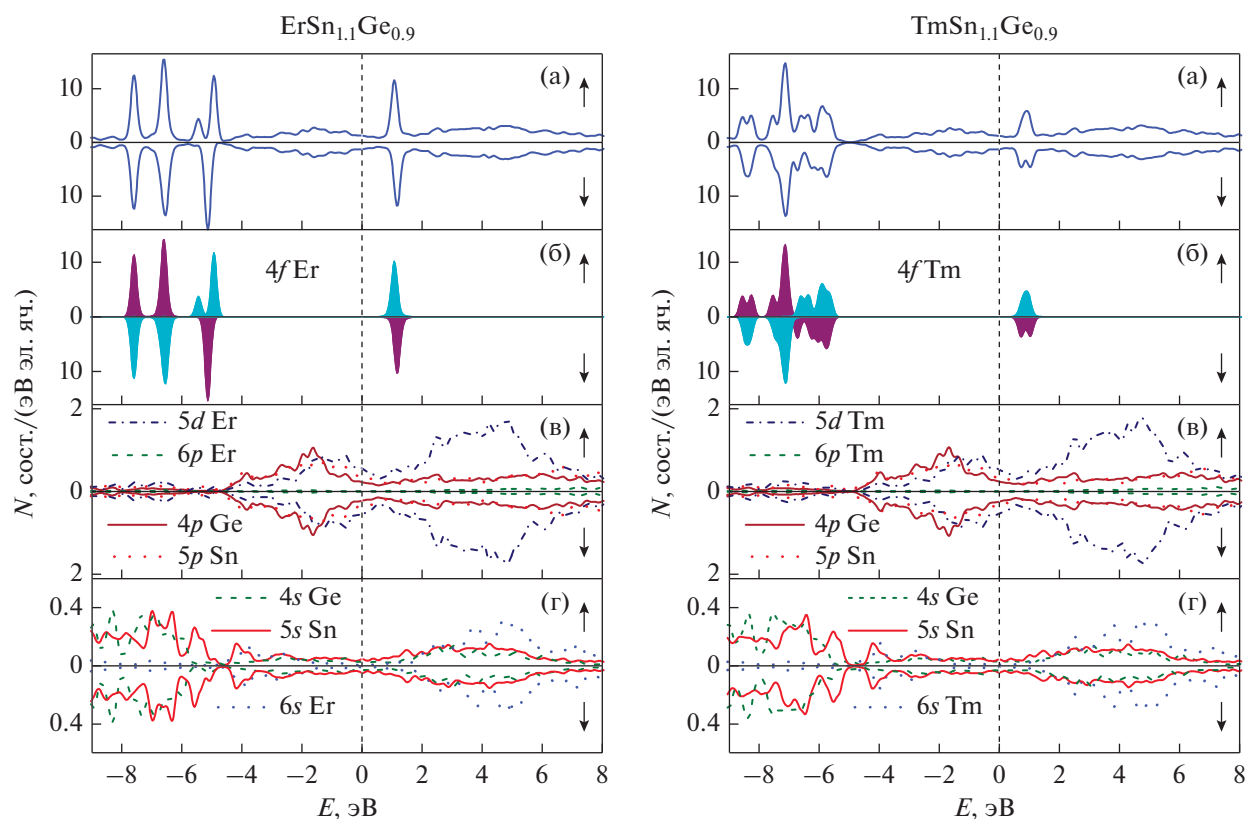


Рис. 1. Полная (а) и парциальные (б–г) плотности электронных состояний соединений $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$.

и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ для двух противоположных направлений спина \uparrow и \downarrow представлены на рис. 1а. Парциальные плотности для $4f$ -, $5d$ -, $6p$ - и $6s$ -электронов Er (Tm), $5p$ - и $5s$ -электронов Sn, а также $4p$ - и $4s$ -электронов Ge приведены на рис. 1б–1г. Узкие интенсивные пики на кривых полных плотностей состояний, локализованные в обоих спиновых подсистемах в диапазоне ~ 5 – 8 эВ ниже E_F и вблизи 1 эВ выше E_F , формируются за счет $4f$ -электронов редкоземельных элементов. Интервал энергий, разделяющий заполненные и свободные $4f$ -состояния, определяется в расчетах величиной параметра U . Широкие энергетические полосы существенно меньшей интенсивности, расположенные по обе стороны от энергии Ферми, формируются при участии s -, d - и p -электронов всех элементов, образующих данные сплавы. При этом многопиковые структуры парциальных плотностей состояний, представленных на рис. 1б–1г, для Er (Tm) $5d$ -, $6p$ -, Sn $5p$ -, $5s$ - и Ge $4p$ -, $4s$ -электронов, являются почти идентичными для двух противоположных спиновых проекций. Суперпозиция вкладов от этих электронных состояний образует протяженные полосы в $N(E)$ исследуемых соединений, расположенные во всем представленном интервале энергий. Следует отметить, что другие рассчитанные парциальные плот-

ности состояний, ввиду их малости, на рис. 1 не представлены.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поликристаллические образцы $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ были получены методом дуговой плавки в атмосфере аргона из высокочистых металлов, взятых в стехиометрических пропорциях. Детально технология приготовления описана в работах [16, 22]. Параметры кристаллической решетки, определенные с помощью метода Ритвелда, были использованы при расчете электронной структуры данных материалов. Оптические свойства соединений исследованы при комнатной температуре в диапазоне длин волн $\lambda = 0.22$ – 16 мкм, соответствующем энергетическому интервалу 0.078 – 5.64 эВ. Для измерения оптических постоянных – показателей преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$, использовался эллипсометрический метод с вращающимся анализатором [30]. Метод основан на определении отношения амплитуд и фазового сдвига между отраженными световыми волнами s - и p -поляризации при условии, когда на зеркальную поверхность образца падает линейно поляризованный свет. Величины оптических постоянных вычисляются через параметры

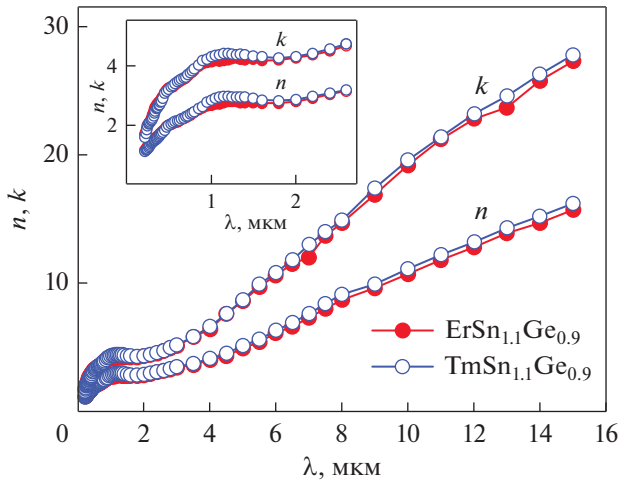


Рис. 2. Зависимости оптических постоянных n, k соединений $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ от длины волны света.

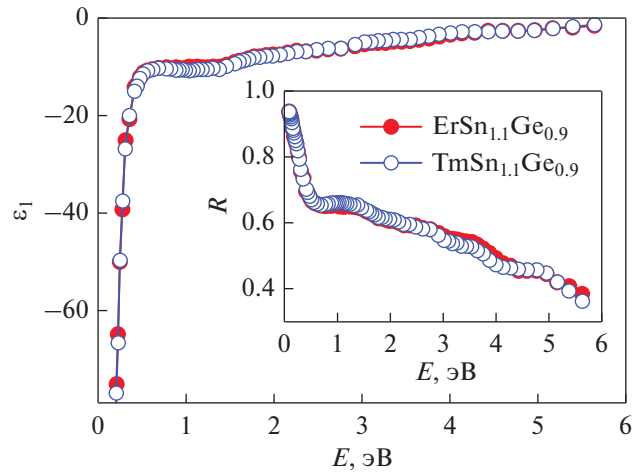


Рис. 3. Зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_1 и отражения R соединений $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ от энергии фотона.

эллиптичности, которые, в свою очередь, зависят от длины волны падающего света. Полученные в эксперименте зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$, по которым рассчитан ряд частотно-зависимых функций, характеризующих спектральные свойства исследуемых интерметаллидов, представлены на рис. 2. Близкое соответствие, наблюдаемое в поведении данных параметров обоих материалов обусловлено, скорее всего, сходством их электронной структуры. Дисперсионные зависимости этих характеристик типичны для материалов с металлическим типом проводимости – их величины, при выполнении условия $k > n$, почти монотонно растут с увеличением длины световой волны. В такой ситуации действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ является отрицательной величиной (рис. 3), что также характерно для проводящих материалов. На вставке рис. 3 приведены энергетические зависимости отражательной способности R , рассчитанные по значениям n и k . Поведение кривых $R(E)$ в обоих соединениях почти идентичное: с уменьшением энергии наблюдается рост данного параметра. При этом на краю длинноволнового диапазона величины R близки к значению 0.95.

Полученные из эллипсометрического эксперимента величины $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ были использованы для построения дисперсионных зависимостей оптической проводимости $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ (ω – частота световой волны). Данная функция наиболее наглядно характеризует частотные и амплитудные особенности спектрального отклика отражающей среды. Спектры $\sigma(\omega)$ для исследуемых соединений представлены закрашенными кружками на рис. 4. Характер зависимости этих кривых при малых энергиях квантов ($E < \sim 0.5$ эВ), где наблюдается резкий рост оптической проводимо-

сти, соответствует друдевскому типу взаимодействия электронов с электромагнитными волнами $\sigma \sim \omega^{-2}$. В этом энергетическом интервале, где роль межзонных переходов в оптическом поглощении минимальна, могут быть рассчитаны такие параметры электронов проводимости, как концентрация N , плазменная ω_p и релаксационная γ частоты. Величины плазменной частоты, характеризующей коллективные осцилляции свободных электронов, принимают значения $\omega_p = 5.5 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ($\text{Er}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Ge}$) и $\omega_p = 5.8 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ($\text{Tm}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Ge}$). Частоты релаксации, учитывающие аддитивно все типы рассеяния электронов при возбуждении электромагнитной волной, равны $\gamma = 2.1 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ ($\text{Er}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Ge}$) и $\gamma = 2.3 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ ($\text{Tm}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Ge}$). Значения концентраций электронов проводимости для исследуемых интерметаллидов составляют $N = 1.0 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ($\text{Er}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Ge}$) и $N = 1.1 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ($\text{Tm}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Ge}$). Следует отметить, что численные значения каждого из приведенных параметров довольно близки для обоих интерметаллидов, что прямо указывает на сходство их электронной структуры в прифермиевской области энергий. По значениям плазменных и релаксационных частот определен низкочастотный друдевский вклад в оптическую проводимость, представленный на рис. 4.

С увеличением энергии фотонов в обоих соединениях наблюдается резкий рост оптической проводимости, сопровождаемый образованием широких интенсивных полос, в структуре которых проявляется ряд особенностей в виде локальных максимумов и минимумов. Наиболее выразительные максимумы наблюдаются при энергиях, близких к 1.4; 2.5 и 3.6 эВ. В этом частотном диапазоне, соответствующем видимому и ультрафиолетовому диапазонам спектра, доминирую-

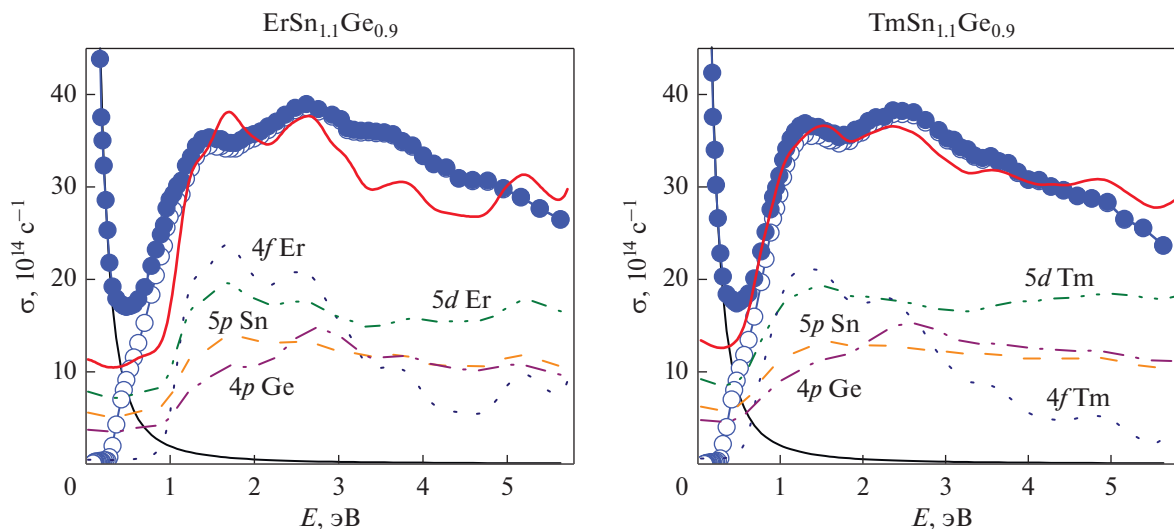


Рис. 4. Экспериментальные (закрашенные кружки) и рассчитанные (толстые сплошные линии в произвольных единицах) оптические проводимости соединений $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$. Тонкие сплошные линии и незакрашенные кружки показывают внутризонный (древский) и межзонный вклады, соответственно. На рисунке также представлены рассчитанные вклады от межзонных переходов с участием состояний $\text{Er(Tm)} 4f$, $\text{Er(Tm)} 5d$, $\text{Sn } 5p$ и $\text{Ge } 4p$.

щим механизмом возбуждения электронов является межзонное поглощение света. Локализация и интенсивность абсорбционных полос в спектрах $\sigma(\omega)$ зависят от структуры энергетических зон данных соединений и определяются суперпозицией вкладов от различных электронных переходов между состояниями ниже и выше E_F . Природа образования данных полос в спектрах оптической проводимости $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ в области межзонного поглощения может быть объяснена с учетом энергетических зависимостей полных плотностей состояний, представленных на рис. 1. С этой целью на основе сверток парциальных $N(E)$ ниже и выше уровня Ферми по методу, используемому в [31], были рассчитаны теоретические зависимости межзонной оптической проводимости. Расчет позволяет качественно оценить интегральный вклад всех типов межзонных переходов в $\sigma(\omega)$ при условии их равной вероятности. При этом общая картина квантового поглощения учитывает аддитивность одинаковых вкладов от каждой из двух спин-поляризованных зон. При сопоставлении экспериментальных и теоретических зависимостей в области энергий, превышающих ~ 0.5 эВ, обращает внимание взаимное соответствие, как общей формы кривых, так и энергетического расположения отдельных максимумов. Кроме того, расчет хорошо воспроизводит локализацию низкоэнергетического края поглощения. Данные обстоятельства свидетельствуют о том, что, несмотря на отсутствие детальной корреляции, рассчитанные плотности электронных состояний, на основе которых проведено сравнение, адекватно воспроизводят наблюдаемую картину межзонного оптического поглощения для второ-

го соединения. На рис. 4 представлены также расчеты наиболее значительных по величине вкладов в межзонное поглощение, связанных с различными типами электронных состояний. Как следует из рисунка, такие вклады формируются от переходов с участием $\text{Er(Tm)} 4f$ -, $5d$ -, $\text{Sn } 5p$ - и $\text{Ge } 4p$ -состояний, имеющих место в обеих спиновых подсистемах. В частности, все три максимума на кривых $\sigma(\omega)$ связаны с возбуждением электронов из гибридных $5d$ -, $5p$ - и $4p$ -состояний, локализованных ниже E_F , в свободную $4f$ -зону, пик плотности состояний которой расположен вблизи 1 эВ. При этом парциальные вклады $\text{Er(Tm)} 6s$, $\text{Sn } 5s$ и $\text{Ge } 4s$ электронов в межзонном оптическом поглощении во всем диапазоне энергий являются существенно более слабыми. В целом экспериментально наблюдаемая картина межзонного поглощения в антиферромагнитных соединениях $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ качественно согласуется с рассчитанной структурой их плотностей электронных состояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты первопринципных расчетов (метод $\text{GGA} + U$ с учетом спиновой поляризации) электронной структуры и эффективных магнитных моментов для соединений $\text{ErSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ и $\text{TmSn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$. Получены основные параметры зонного спектра для различных типов электронов. Установлено, что парциальные плотности электронных состояний редкоземельных ионов, ионов Sn и Ge проявляют существенное сходство для обоих соединений. Вычислены энергетиче-

ские зависимости оптической проводимости в области межзонных электронных переходов. На основе этих расчетов определены типы электронных состояний, участвующих в формировании спектра межзонной оптической проводимости. Наибольшие вклады связаны с переходами с участием $4f$ - и $5d$ -электронов редкоземельных ионов, $5p$ -электронов Sn и $4p$ -электронов Ge. Оптические свойства изучаемых соединений были измерены эллипсометрическим методом в широком диапазоне длин волн. Показано, что основные структурные особенности экспериментальной оптической проводимости хорошо воспроизводятся в рамках наших расчетов. Согласие магнитных моментов и межзонных оптических проводимостей, рассчитанных из первых принципов, с экспериментальными данными, указывает на важность учета сильных электронных корреляций и нестехиометричности состава при расчете электронной структуры соединений с тяжелыми редкоземельными металлами типа $\text{RSn}_{1,1}\text{Ge}_{0,9}$.

Результаты исследований, представленные в разделе “Расчет электронной структуры”, получены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-72-10098). Экспериментальные данные оптических измерений, представленные в разделе “Результаты и обсуждение”, получены в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Электрон”, № АААА-А18-118020190098-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta S., Suresh K.G. Review on magnetic and related properties of RTX compounds // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 618. P. 562–606.
2. Franco V., Blázquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., A. Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // *Progress Mater. Sci.* 2018. V. 93. P. 112–232.
3. Łątka K., Kmieć R., Kruk R., Pacyna A.W., Rams M., Schmidt T., Pöttgen R. Exotic phase transitions in RERhSn compounds // *Nucleonika.* 2003. V. 48. P. S35–S40.
4. Łątka K., Kmieć R., Pacyna A.W., Pöttgen R. Electronic and magnetic properties of ternary stannides RERhSn (RE = light rare-earth metals) // *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. V. 320. № 3–4. P. L18–L20.
5. Zhang Y., Dong Q., Zheng X., Liu Y., Zuo S., Xiong J., Zhang B., Zhao X., Li R., Liu D., Hu F., Sun J., Zhao T., Shen B. Complex magnetic properties and large magnetocaloric effects in RCoGe (R=Tb, Dy) compounds // *AIP Adv.* 2018. V. 8. № 5. P. 056418.
6. Yamaoka H., Thunström P., Tsujii N., Katoh K., Yamamoto Y., Schwiier E.F., Shimada K., Iwasawa H., Arita M., Jarrige I., Hiraoka N., Ishii H., Tsuei K.-D., Mizuki J. Electronic structure of ferromagnetic heavy fermion, YbPdSi , YbPdGe , and YbPtGe studied by photoelectron spectroscopy, X-ray emission spectroscopy, and DFT + DMFT calculations // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2017. V. 29. № 47. P. 475502.
7. Gupta S., Suresh K.G., Nigam A.K., Lukoyanov A.V. Magnetism in RRhGe (R = Tb, Dy, Er, Tm): An experimental and theoretical study // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 640. P. 56–63.
8. Gupta S., Suresh K.G., Nigam A.K., Mudryk Y., Paudyal D., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Jr. // The nature of the first order isostructural transition in GdRhSn // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 613. P. 280–287.
9. Oleaga A., Liubachko V., Manfrinetti P., Provino A., Vysochanskii Yu., Salazar A. Critical behavior study of NdScSi , NdScGe intermetallic compounds // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 723. P. 559–566.
10. Talakesh S., Nourbakhsh Z. The density functional study of structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of XFeSi (X = Gd, Tb, La) and GdRuSi compounds // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017. V. 30. № 8. P. 2143–2158.
11. Chen J., Shen B.G., Dong Q.Y., Sun J.R. Giant magnetic entropy change in antiferromagnetic DyCuSi compound // *Solid State Commun.* 2010. V. 150. № 31–32. P. 1429–1431.
12. Chen J., Shen B.G., Dong Q.Y., Hu F.X., Sun J.R. Giant reversible magnetocaloric effect in metamagnetic HoCuSi compound // *Appl. Phys. Letters* 2010. V. 96. № 15. P. 152501.
13. Souza R.L., Monteiro J.C.B., dos Santos A.O., Cardoso L.P., da Silva L.M. Large magnetocaloric effect in ErCoSn driven by metamagnetic phase transition and short-range ferromagnetic correlations // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 492. P. 165653.
14. Gupta S., Suresh K.G. Observation of giant magnetocaloric effect in HoCoSi // *Mater. Lett.* 2013. V. 113. P. 195–197.
15. Gupta S., Suresh K.G., Nigam A.K. Observation of large positive magnetoresistance and its sign reversal in GdRhGe // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 586. P. 600–604.
16. Tobash P.H., Meyers J.J., DiFilippo G., Bobev S., Ronning F., Thompson J.D., Sarrao J.L. Structure and properties of a new family of nearly equiatomic rare-earth metal-tin-germanides $\text{RESn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ (RE = Y, Gd–Tm): an unusual example of site preferences between elements from the same group // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 6. P. 2151–2159.
17. Gil A., Penc B., Baran S., Hoser A., Szytuła A. Neutron diffraction studies of $\text{RSn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ (R = Tb–Er) compounds // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. № 7. P. 1631–1637.
18. Gupta S., Reddy V.R., Okram G.S., Suresh K.G. A comparative study of $\text{HoSn}_{1,1}\text{Ge}_{0,9}$ and $\text{DySn}_{1,1}\text{Ge}_{0,9}$ compounds using magnetic, magneto-thermal and magneto-transport measurements // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 625. 107–112.
19. Kaczorowski D., Szytuła A. Low-temperature physical properties of TmSnGe and LuSnGe // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 622. P. 640–643.
20. Knyazev Yu.V., Lukoyanov A.V., Kuz'min Yu.I., Gupta S., Suresh K.G. Electronic structure of $\text{RSn}_{1,1}\text{Ge}_{0,9}$ (R = Dy, Ho) ternary compounds: Band calculation and optical properties // *Physica B: Condens. Matter.* 2017. V. 521. P. 98–101.

21. *Knyazev Yu.V., Lukoyanov A.V., Kuz'min Yu.I., Gupta S., Suresh K.G.* Characterization of d and f electronic states in $\text{R}\text{Sn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ (R = Gd, Tb) compounds by optical spectroscopy and electronic-structure calculations // *Phys. Status Solidi B*. 2018. V. 255. № 7. P. 1700579.
22. *Gupta S., Suresh K.G., Nigam A.K.* Magnetic, magnetocaloric and magnetotransport properties of $\text{R}\text{Sn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ compounds (R=Gd, Tb, and Er; $x = 0.1$) // *J. Magn. Magn. Mater.* 2013. V. 342. P. 61–68.
23. *Gupta S., Pal L., Suresh K.G.* Enhancement of the magnetic entropy change on substitution of Ge in $\text{Er}\text{Sn}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$ // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. № 17. P. 17D102.
24. *Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I.* First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997. V. 9. № 4. P. 767–808.
25. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Nardelli M.B., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio Jr. R.A., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *J. Phys.: Condens. Matter* 2017. V. 29. № 18. P. 465901.
26. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868.
27. *Topsakal M., Wentzcovitch R.M.* Accurate projected augmented wave (PAW) datasets for rare-earth elements (RE = La–Lu) // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V. 95. P. 263–270.
28. *Князев Ю.В., Лукоянов А.В., Кузьмин Ю.И., Gupta S., Suresh K.G.* Оптическая спектроскопия и электронная структура соединения TmRhGe // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. № 12. С. 2289–2292.
29. *Gil A.* The impact of d- and p-electron elements on magnetic properties of RT_xX_2 compounds // *Acta Physica Polonica A*. 2018. V. 133. № 3. P. 473–476.
30. *Fujiwara H.* Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. New York: John Wiley & Sons, 2007. 392 p.
31. *Mazin I.I., Singh D.J., Ambrosch-Draxl C.* Transport, optical, and electronic properties of the half-metal CrO_2 // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. № 1. P. 411–418.