

دراسة الانتقال الضوئي $Co\ 3p \rightarrow 3d$ في البلورة $TbBaCoO_3$ بوساطة مطيافية الإصدار الضوئي التجاوبي

الدكتور صلاح الدين نور الدين*

الدكتور عمار صارم**

(تاريخ الإيداع 22 / 5 / 2012. قُبل للنشر في 3 / 4 / 2013)

□ ملخص □

أنجزت اختبارات الإصدار الضوئي التجاوبي على بلورة البيروفسكايت $TbBaCoO_3$ عند درجة حرارة الغرفة من أجل سطوح مكشوفة حديثاً. استخدمت طاقة بداية التجاوب عند العتبة $Co3p \rightarrow 3d$ لتحديد مساهمة الإلكترونات $Co3d$ في عصابة تكافؤ البلورة. تم تحديد منحنيات توزيع الطاقة EDC المطابقة لعصابة تكافؤ البلورة من أجل طاقة إشعاع $h\nu=60\ eV$. من أجل طاقة ارتباط $63.2\ eV$ وجدت المساهمة الرئيسية لإلكترونات $Co3d$ في القمة الرئيسية عند طاقة $7.46\ eV$ تحت سوية فرمي، في حين لوحظت مساهمة إلكترونات $Tb4f$ عند طاقة $12.08\ eV$ تحت سوية فرمي. كما بينت النتائج أن كثافة السويات بقرب سوية فرمي تأخذ صفة التهجين $Co3d/O2p$ ، وبدون أي مساهمة من $Tb4f$.

الكلمات المفتاحية: أكاسيد الكوبالت-الإصدار الضوئي التجاوبي- البلورات $TbBaCoO_3$ - السويات الإلكترونية $4f$.

*مدرس - قسم العلوم الأساسية- كلية هندسة تكنولوجيا المعلومات والاتصالات- جامعة تشرين - طرطوس - سورية.
** أستاذ - قسم الفيزياء- كلية العلوم - جامعة تشرين- اللاذقية - سورية.

Co 3p→3d Optical Transition Study Of Tbbaco₃ Crystal By Resonant Photoemission Spectroscopy

Dr. Salah Eddine Nuor Eddine*

Dr. Ammar Sarem**

(Received 22 / 5 / 2012. Accepted 3 / 4 / 2013)

□ ABSTRACT □

Resonant photoemission of single crystals of the perovskite TbBaCoO₃ has been carried out for freshly scraped surfaces. The resonance onset energy at the Co3p→3d threshold is used to explore the contribution of Co3d electrons to the electronic structure of the valence band. The Energy Distribution Curves (EDC) corresponding to the valence band of the crystal were determined for radiation energies $h\nu$ in the region of $h\nu=60$ eV. For 63.2 eV binding energy, the main contribution of Co 3d electrons was found in the main valence band peak located at 7.46 eV below the Fermi level, whereas the contribution of Tb4f electrons was found at energy 12.08 eV below the Fermi level. The results show that the density of states close to the Fermi energy is of Co3d/O2p character, with any Tb4f contribution.

Keywords: Cobalt oxides, Resonance Photoemission, TbBaCoO₃ Crystals, 4f Electronic states;

* Assistant Professor , Department of Essential Science, Faculty of Technology Engineering of Information and Communication, Tishreen University, Tartous - Syria.

** Professor , Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia- Syria.

مقدمة

تركزت في الماضي معظم الدراسات التطبيقية الأساسية على مواد أنصاف النواقل المختلفة لتصنيع أجهزة ضوئية في مجالات الاتصالات الضوئية، والتخزين الضوئي، والالكترونيات الضوئية.، ولكن في السنوات الأخيرة، تم إيلاء اهتمام متزايد لبلورات البيروفسكايت (perovskite) كنموذج لبلورات فائقة الناقلية في درجات الحرارة المنخفضة، كونها تملك خصائص مغناطيسية وإلكترونية مميزة واعدة جدا من وجهة نظر تطبيقها في المستقبل [6 - 1]. وقد أبدت البلورات $BaCoO_3$ قدرا كبيرا من الاهتمام في السنوات القليلة الماضية بسبب خواصها المغناطيسية وبنيتها الإلكترونية [5, 4, 2]. فقد أظهرت حسابات البنية الإلكترونية [3] أن السوية الأساسية لهذه المواد هي فيرومغناطيسية (ferromagnetic) طويلة المدى بترتيب مداري متناوب على طول السلاسل المرتبة سداسياً CoO_6 على طول الاتجاه c . وأن التفاعل بين الكاتيونات هو تفاعل وسطي ما بين المدارات d ، وهذا متوقع لأن المسافة $Co-Co$ قصيرة جدا وأقصر بكثير من المسافة بين هذه السلاسل، حوالي 2.4\AA ، وبذلك تعطي طابع بنية قوية، لذلك فإن الطبقة الإلكترونية Co^{+3} يجب أن تكون غير مغناطيسية وذات سبين منخفض. وهذا قد يساعد في إعاقة ظهور ترتيب مغناطيسي بعيد المدى [5, 6].

من أجل دراسة البنية الإلكترونية لعصابة التكافؤ والتغيرات التي تطرأ عليها من جراء إضافة كمية صغيرة جدا من عنصر ترابي نادر Tb إلى البلورات $BaCoO_3$ ، استخدمت مطيافية الإصدار الضوئي التجاوبي كأداة لتحديد مساهمات الالكترونات المدارية $Co3d$ و $Tb4f$ في البنية الإلكترونية لعصابة التكافؤ. وقد بينت البلورات المقترحة في هذه الدراسة من النوع $TbBaCoO_3$ الشبيهة بالبلورات $TbBaCo_2O_{5.5}$ [7, 8] و $DyBaCo_2O_{5+\delta}$ [9] اهتماما كبيرا بسبب خواصها المغناطيسية غير العادية.

أهمية البحث وأهدافه

يهدف البحث إلى دراسة البلورة $TbBaCoO_3$ بواسطة الإصدار الضوئي التجاوبي من أجل سطوح مكشوفة حديثاً وتبيان ميزات عصابة التكافؤ من خلال قياسات منحنيات توزيع الطاقة EDC في مجال الطاقة (30-70eV) بالقرب من الانتقال التجاوبي $Co3p \rightarrow 3d$ عند الطاقة $h\nu = 60\text{ eV}$. كما يتضمن البحث قياسات أطيف الإصدار الضوئي للسوية النهائية الثابتة عند منطقة الإثارة $Co3d \rightarrow 3p$ من أجل طاقة حركية للسوية النهائية $E_f = 5\text{ eV}$ لسطح مكشوف حديثاً. كما أن تحليل الأطيف سيسمح لنا بتحديد مساهمات $Co3d$ و $Tb4f$ في البنية الإلكترونية لعصابة التكافؤ.

طرائق البحث ومواده

تمت تنمية البلورات الأحادية $TbBaCoO_3$ بأبعاد $5 \times 5 \times 2\text{ mm}^3$ بطريقة بريدجمان المعدلة في معهد الفيزياء التابع لأكاديمية العلوم البولونية في وارسو - بولونيا، حيث تم الحصول على السطوح النظيفة المستوية بطريقة الكشط (scraped). بعد إدخال العينات إلى غرفة التحضير تفرغ حجرة الجملة في شروط الخلاء العالي عند ضغط أساسي 10^{-10} Torr ، وتنتقل إلى حجرة التحليل لقياس منحنيات توزيع الطاقة لعصابة التكافؤ وللسويات اللبية العليا من أجل طاقات فوتون مختلفة.

أخذت قياسات منحنيات توزيع الطاقة في مجال الطاقة $h\nu$ بقرب الانتقالات التجاوبية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية الفراغية في مجال طاقة فوتون $10 - 200\ eV$ بطاقة فصل في المجال بين 150 و $300\ meV$. وكانت الزاوية بين الناظم على سطح العينة ومحور المحلل 45° ، بينما زاوية القبول وجدت ما بين 36° و 48° بالنسبة لهذا المحور. تم الحصول على هذه الأشعة من الموقع E1، Flipper II من السنكروترون الحلقي في HASYLAB - DESY، الذي يعتبر منبعاً للإشعاع الكهرطيسي المستمر في مجال واسع من الطاقة. ومن أجل معلومات أوفر يمكن الإطلاع على المراجع [10, 11, 12].

النتائج والمناقشة

إن أطياف الإصدار الضوئي التجاوبي (منحنيات توزيع الطاقة - Energy Distribution Curves) ما هي في الحقيقة إلا انعكاس لتوزيع الطاقة الكلية لكثافة السويات الإلكترونية، لأن طيف الإصدار يشكل مجموع الأطياف الموافقة لزوايا إصدار مختلفة. ويمكن وصف مساهمة الإصدار الضوئي التجاوبي من خلال صيغة فانو التي أدخلت إلى الأنظمة الذرية والموضحة من خلال شكل خط فانو الذي يصف الحد الأقصى للتجاوب يتبعه الحد الأدنى للتجاوب المضاد (antiresonant). يعطى المقطع الفعال من أجل تجاوب معزول يتفاعل مع عدة أوساط مستمرة بعلاقة فانو:

$$\sigma = \frac{\sigma_a + \sigma_b(q + \varepsilon)^2}{(1 + \varepsilon^2)}$$

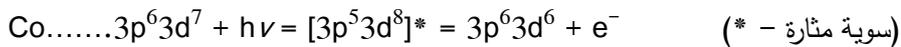
σ_a تمثل الجزء غير المتأثر بالإثارة المستمرة

σ_b تمثل الجزء المتأثر بالإثارة المستمرة

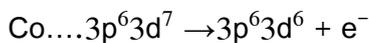
$$\varepsilon = (h\nu - h\nu_{res}) / \Gamma \quad \Gamma: \text{نصف عرض القمة العظمى}$$

يحدد المنحول اللاتناظري q شكل التجاوب، حيث القيمة الموجبة له تستطيع أن تصف منحنى التجاوب بنهاية حدية عظمى توافق طاقة التجاوب $h\nu_{res}$ ، بينما النهاية الحدية الصغرى توافق طاقة اللاتجاوب $h\nu_{antires}$ الأقل من $h\nu_{res}$ بعدة إلكترونات فولت. يمكن الحصول تفاصيل أخرى من المرجع [10].

تم التركيز في دراسة الإصدار الضوئي للبلورات $TbBaCoO_3$ اعتماداً على منحنيات توزيع الطاقة (EDC) المقاسة من أجل عصابة التكافؤ، وعلى منحنيات السوية النهائية الثابتة (Costant Final State). وقد تم توليف وضبط طاقة الفوتون نسبياً لتوافق حافة الامتصاص الضوئي للانتقال $Co3p \rightarrow 3d$. والتجاوب نوع فانو هو نتيجة للتداخل بين عملية الإصدار الضوئي المباشر والسويات المنفصلة للانتقال $Co3p \rightarrow 3d$. فعندما تقترب طاقة الفوتونات من طاقة الانتقال الضوئي $Co3p \rightarrow 3d$ ، فإن قسماً من الإلكترونات يخضع للإثارة وتنتقل من الطبقة $Co3p$ إلى الطبقة $Co3d$. يحصل بعد ذلك تفكك فائق السرعة كوستر-كرونينغ (Coster-Kronig decay)، ويهبط الإلكترون من الطبقة $Co3d$ إلى الطبقة $Co3p$ ، مما يرافق ذلك إصدار إلكترون من السوية $Co3d$ [11, 12]. ويعبر عن عملية الإصدار الضوئي التجاوبي بالشكل التالي:



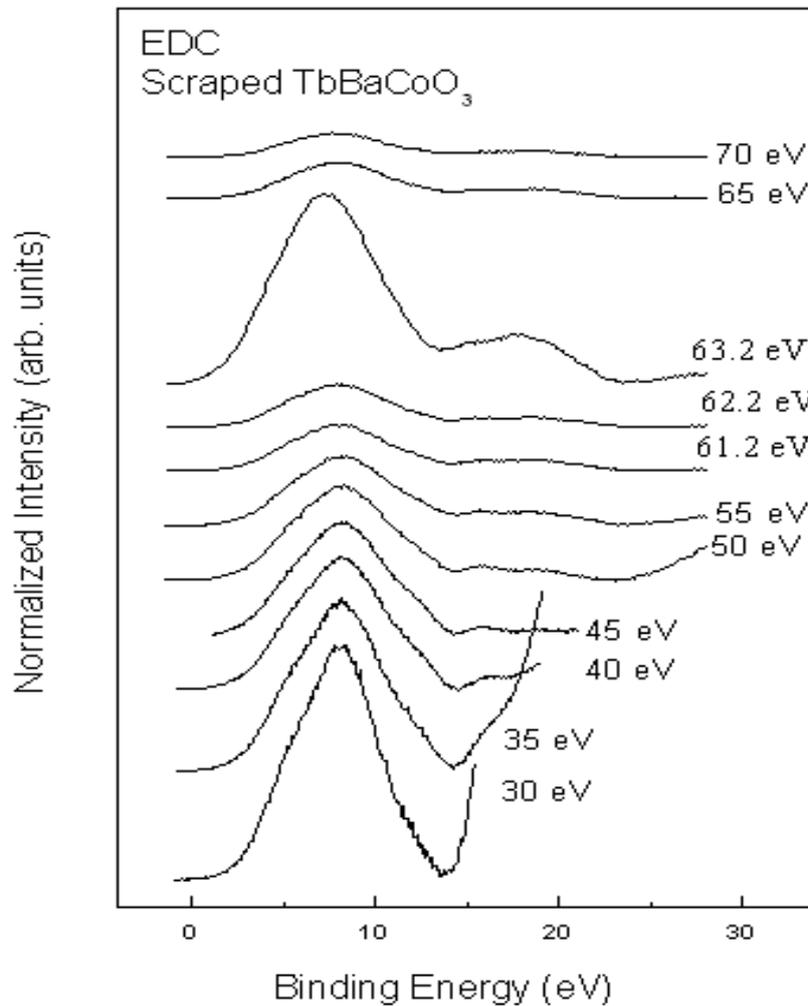
تشارك في الوقت نفسه ذرات الكوبالت في عملية الإصدار الضوئي العادية التي توصف بالشكل التالي:



إن فرق الطاقة بين السويتين $Co3p$ و $Co3d$ يساوي إلى $60eV$ [11, 12]، لذلك فإن مساهمة سويات الكوبالت Co في كثافة سويات عصابة التكافؤ يمكن أن تختبر عند قيمة التجاوب $Co3p \rightarrow 3d$ ، باستخدام أشعة كهروطيسية في المجال $50-70 eV$.

أما في طريقة السوية النهائية الثابتة CFS فتتغير طاقة الفوتونات الواردة على العينة وتقيس بنفس الوقت تغير شدة الإصدار الإلكتروني من أجل طاقة حركية نهائية للإلكترونات. وهي تسمح بالحصول على معلومات حول علاقة تابع كثافة الحالات البدائية والعنصر المصفوفي للانتقال بطاقة الفوتونات. فإذا كانت الطاقة الحركية النهائية المحددة صغيرة إلى حد ما فإننا نحصل على العلاقة الكلية لشدة الإصدار الضوئي من عصابة التكافؤ ومن صفيحات السويات اللبية (التي طاقة ارتباطها تسمح بإصدارها من البلورة) بطاقة الفوتونات. ونقيس عندئذ تغير شدة خلفية الإلكترونات المنتثرة (طيف الإصدار الضوئي). إن طاقة السوية النهائية يجب أن تكون مختارة بحيث تكون جميع السويات التي تهمن (فقط تلك السويات) فوق هذه الطاقة بحيث تشارك في منحنى CFS. لأنه يمكن بذلك ملاحظة مفعول فانو (Fano effect).

يبين الشكل (1) أطراف منحنيات توزيع الطاقة (EDC) لعصابة التكافؤ في درجة حرارة الغرفة عند طاقات فوتون $h\nu$ في المجال $(30-70eV)$ للبلورة $TbBaCoO_3$. نظمت الأطراف في الشكل وفقاً لتدفق الفوتونات الواردة. في كافة الأطراف تشير طاقة الارتباط صفر إلى سوية فيرمي. يبين الشكل العام للطيف أن التغيرات البنوية ضعيفة وأن عرض عصابة التكافؤ حوالي $10 eV$. يتضمن الطيف من أجل طاقتي فوتون $35 eV$ و $40 eV$ ذروتين، في حين من أجل طاقة فوتون $30eV$ يتضمن ذروة عريضة متمركزة عند القيمة $8.12 eV$. كما يتضمن الطيف ثلاث قمم في مجال الطاقة $(45-70eV)$ باستثناء من أجل طاقة فوتون $63.2 eV$ حيث يظهر منحنى توزيع الطاقة تغيرات طيفية في منطقة التجاوب وهي الأكثر وضوحاً إذ توجد أربعة قمم تتمركز فيه القمة الرئيسية الأولى عند القيمة $7.46 eV$ ، وقمتان عند القيمتين $14.68 eV$ و $18.16 eV$ ، كما توجد قمة إضافية عند القيمة $12.08 eV$. يمكن أن نتوقع مساهمات من السويات $Co3d$ و $Ba5p$ و $Tb4f$ ، على الرغم من أن المقطع العرضي للتجاوب $Co3p \rightarrow 3d$ هو أقل بكثير من المقطع العرضي للتجاوب $Tb4d \rightarrow 4f$.



الشكل (1). طيف الإصدار الضوئي التجاوبي لمنطقة تكافؤ البلورة $TbBaCoO_3$ من أجل طاقات فوتون $h\nu$ في المجال (30-70eV)، عند قيمة التجاوب $3d \rightarrow 3p$ مساوية 60eV.

يبين الجدول التالي قيم طاقات قمم المواضع المميزة (بوحدة eV) في أطياف الإصدار الضوئي للبلورة

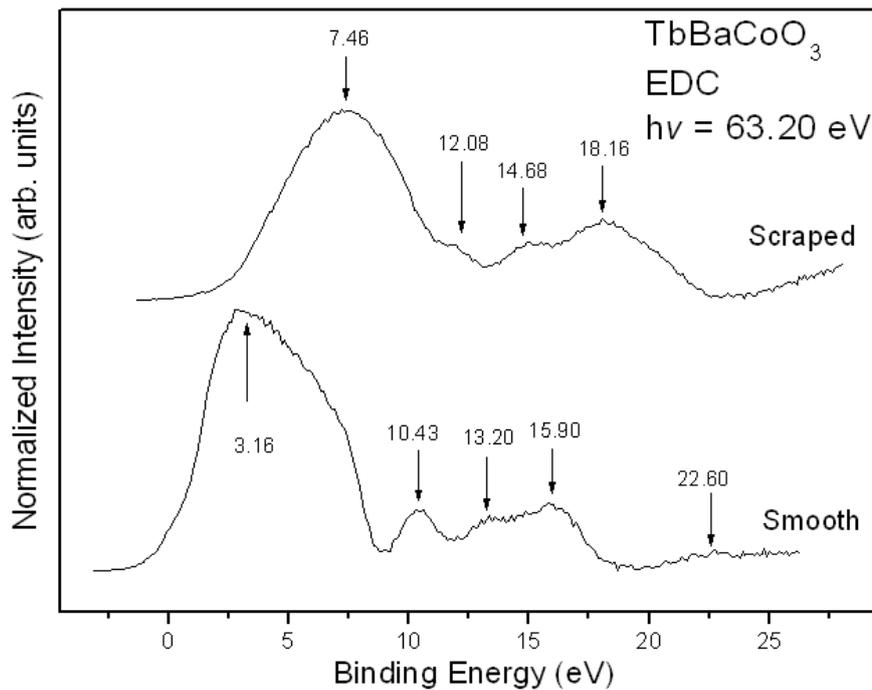
$TbBaCoO_3$ عند درجة حرارة الغرفة في مجال الطاقة (30-70eV).

70	65	63.2	62.2	61.2	55	50	45	40	35	30	الطاقة بوحدة (eV)
7.91	7.97	7.46	7.97	8.03	8.16	8.24	8.23	8.20	8.20	8.12	الذروة الأولى
15.52	15.59	14.68	15.59	15.77	15.71	15.84	15.92	15.95	15.75	-	الذروة الثانية
18.52	18.72	18.16	18.58	18.72	18.58	18.91	18.92	-	-	-	الذروة الثالثة
-	-	12.08	-	-	-	-	-	-	-	-	الذروة الإضافية

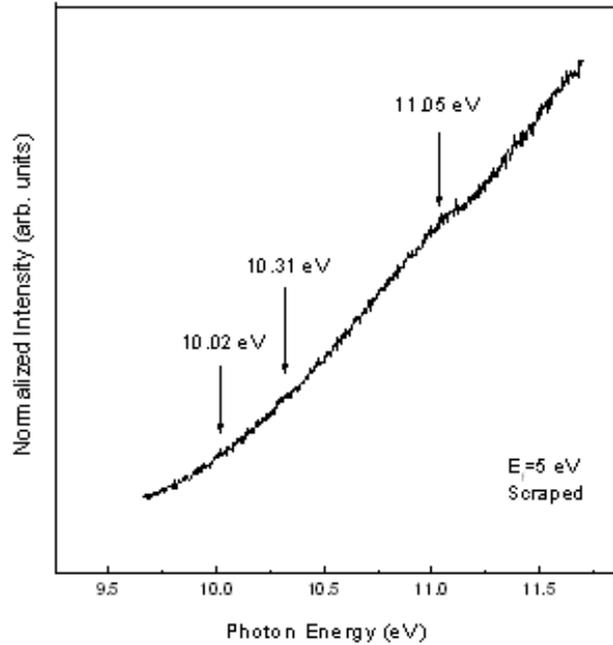
يبين الشكل (2). مقارنة طيفي الإصدار الضوئي التجاوبي في عصابة التكافؤ عند قيمة الطاقة نفسها $h\nu=63.20$ eV من أجل سطحين مختلفين أحدهما أملس مصقول (smooth) كمرآة والآخر حُرّ بطريقتة الحك أو الكشط (scraped). نلاحظ من بنية طيف منحنى توزيع الطاقة EDC للسطح الأملس المأخوذ من النشرة العلمية

[13]، أن هناك تشابهاً كبيراً من حيث الشكل، وأن شدات القمم أكبر وأشد وضوحاً بالمقارنة مع بنية الطيف للسطح المكشوط. كما أن قيم الطاقة للسطح المكشوط تتزاح باتجاه الطاقات الأعلى. إضافة إلى ذلك، هناك قمة إضافية عند القيمة 22.60eV للسطح الأملس لا تظهر في بنية الطيف للسطح المكشوط. إن هذا الاختلاف يعود إلى طريقة معالجة سطح العينة. وهذا ما يتفق مع جميع الدراسات السابقة [14]، التي تبين أن الإصدار الضوئي لسطوح البلورات المحضرة بطريقة الكشط ضعيف جداً بالمقارنة مع قيم الطاقة للسطح الأملس.

يبين الشكل (3) طيف الإصدار الضوئي للسوية النهائية الثابتة في البلورة TbBaCoO_3 من أجل سطح مكشوط حديثاً في مجال الطاقة $9-12\text{eV}$ ، حيث الطاقة الحركية للسوية النهائية $E_f = 5\text{eV}$. تشير الأسهم في الشكل إلى قيم الطاقات المختلفة. نلاحظ أن قمم الطاقة للسطح المكشوط حديثاً ضعيفة جداً. إن تحليل أطيف CFS يسمح لنا بتحديد طاقة الفوتون المطابقة إلى تجاوب فانو الموافقة للانتقال الضوئي $\text{Co}3d \rightarrow 3p$. ففي أطيف منحنيات توزيع الطاقة EDC المأخوذة عند طاقات فوتون معينة بقرب التجاوب المشار إليها، يمكن أن نلاحظ أيضاً تجاوباً شديداً عند طاقة ارتباط حوالي 12.08eV يعود إلى إصدار من الطبقة $\text{Tb}4f$. وهذا يتفق مع الدراسة السابقة [13]، التي تبين أن مساهمة إلكترونات $\text{Tb}4f$ في الإصدار الضوئي للسطح الأملس يكون عند طاقة 9.3eV تحت حافة عصابة التكافؤ.



الشكل (2). مقارنة بين طيفي الإصدار الضوئي التجاوبي في عصابة التكافؤ للبلورة TbBaCoO_3 عند نفس قيمة الطاقة $h\nu=63.20\text{eV}$ من أجل سطحين مختلفين أحدهما أملس مصقول (smooth) كمرآة [13] والآخر مكشوط (scraped).



الشكل (3). يبين طيف الإصدار الضوئي للسوية النهائية الثابتة عند منطقة الإثارة $Co\ 3d \rightarrow 3p$ في البلورة $TbBaCoO_3$ من أجل سطح مكشوط حديثاً. تم القياس عند الطاقة الحركية للسوية النهائية $E_f = 5\ eV$. تبين الأسهم قيم الطاقات التي عندها تم قياس منحنيات توزيع الطاقة EDC.

إن مجموعة منحنيات توزيع الطاقة EDC المبينة في الشكل (1) تتوافق تماماً مع منطقة عصابة التكافؤ للبلورة $TbBaCoO_3$. وقد تم قياسها من أجل قيمة الطاقة $h\nu = 60\ eV$ الواقعة عند منطقة الانتقال الضوئي $Co\ 3d \rightarrow 3p$. إن البنية في المجال $5-12\ eV$ مكونة بشكل رئيسي من مساهمة الإلكترونات $Co\ 3d$. وأن القمتين اللتين تقعان في مجال طاقة ارتباط $(14.5-18.5\ eV)$ تتوافقان تماماً مع السويات $Ba\ 5p$ ، بالإضافة إلى ذلك توجد قمة صغيرة عند القيمة $12.08\ eV$ في طيف الإصدار الضوئي للسطح المكشوط عند طاقة $63.20\ eV$ يمكن نسبها إلى السويات $Tb\ 4f$. لوحظت ميزات مشابهة في نتائج الإصدار الضوئي التجاوبي للبلورة $TbBaCoO_3$ من أجل سطح أملس [13]. فقد تبين أن مساهمة الإلكترونات $Co\ 3d$ في عصابة التكافؤ تظهر عند طاقة ارتباط $3.16\ eV$. كما بينت الباحثة Guziewicz وزملائها [15,16] عند دراسة الإصدار الضوئي التجاوبي لأفلام رقيقة $(Zn,Co)O$ ، أن مساهمة السويات $Co\ 3d$ في كثافة سويات عصابة التكافؤ تتركز عند الطاقة $2-4\ eV$ ، كما بينت أيضاً أن قيمة إعادة توزيع سويات عصابة التكافؤ $s-p$ تتموضع عند الطاقة $4-6\ eV$. نتوقع أن تكون الذروة العظمى الأولى عند طاقة الارتباط $7.46\ eV$ هي مساهمة $Co\ 3d$ في كثافة سويات عصابة التكافؤ. أيضاً إن التجاوبات المبينة في الشكل (2) عند طاقة ارتباط في المجال $(14.5-18.5\ eV)$ يمكن نسبها إلى السويات $Ba\ 5p$ (انشطار سبين- مدار، تقريباً $3.48\ eV$)، وهذا ما يتفق مع النتائج المنشورة في المرجعين [14, 17].

لوحظ أيضاً في كلا الشكلين (1) و (2)، أنه عند سويات طاقة الارتباط المنخفضة لا يوجد تجاوب بقرب طاقة فرمي E_f ، كما أنه لا يوجد أي مساهمة للإلكترونات $Tb\ 4f$ ضمن عدة إلكترونات فولت بقرب سوية فرمي. لوحظت هذه البنية في المرجعين [7, 8]، ومن قبل Flavell وزملائه [17]، وهي على الأرجح مكونة من المدارات $Co\ 3d$ المهجنة مع المدارات $O\ 2p$. لذلك، يمكننا أن ننسب البنية بقرب طاقة فرمي في البلورة $TbBaCoO_3$ إلى عصابة تهجين $Co\ 3d - O\ 2p$.

الاستنتاجات والتوصيات

تم اختبار البنية الإلكترونية للبلورة $TbBaCoO_3$ بواسطة تطبيق مطيافية الإصدار الضوئي التجاوبي من أجل سطوح مكشوفة حديثاً عند الانتقال الضوئي $Co3p \rightarrow 3d$ لتحديد مساهمة إلكترونات $Co3d$ و $Tb4f$ في عصابة التكافؤ. وقد تبين ما يلي:

- إن مساهمة إلكترونات الكوبالت $Co3d$ في عصابة التكافؤ تكون بشكل رئيسي عند طاقة وسطية 8.103 eV من أجل طاقات فوتون في المجال (30 – 70 eV).
- إن هناك تغيرات طيفية واضحة في منطقة التجاوب من أجل طاقة فوتون 63.2eV وإن القمة الرئيسية الأولى التي تبين مشاركة إلكترونات $Co3d$ تتركز عند طاقة فوتون 7.46eV. وإن مساهمة إلكترونات التريبيوم $Tb4f$ في عصابة التكافؤ تكون عند طاقة ارتباط 12.08 eV.
- توجد عند التجاوب $Co3p \rightarrow 3d$ مساهمة للسويات $Ba5p$ في عصابة التكافؤ في مجال طاقة ارتباط (14.5 – 18.5eV) وأن قيمة الانشطار سبين- مدار مساوية 3.48eV.
- لا يوجد تجاوب واضح للبنية بقرب سوية فرمي E_F عند سويات طاقة الارتباط المنخفضة. وأن هذه البنية هي تهجين للسويات $Co3d$ مع السويات $O2p$ ، وهي تساهم في كثافة السويات الكلية. ومع ذلك نلاحظ فروقاً في كثافة السويات بقرب حرف عصابة التكافؤ. كما أنه لا يوجد أي مساهمة للإلكترونات $Tb4f$ بقرب سوية فرمي. بشكل عام يمكن القول إن عدم وجود كثافة سويات بقرب سوية فرمي يشير إلى أن البلورة تسلك سلوك نصف الناقل.

المراجع

1. Szymczak, R; Bludov, A.N; Gnatchenko, S.L; Barilo, S.N; Jezierski. A; and Szymczak. H. Field-Induced Magnetic Order in Frustrated $TbBaCo_4O_7$ Single Crystals. Acta Phys. Polo. A 118, 2010, 299-302.
2. Vlahov, E; Szymczak, R; Baran, M; Piotrowski, K; Szewczyk, A; Paszkowicz, W; Lobanovskii, L; Matyjasik, S; Nenkov. K; Szymczak, H. Structural, Magnetic and Transport Properties of $NdBaCo_2O_{5+x}$ Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering. Acta Phys. Polo. A 115, 2009, 89-91.
3. Pardo, V; Rivas, J; Baldomir, D; Iglesias, M; Blaha, P; Schwarz, K; Arias, J.E. Evidence for magnetic clusters in $BaCoO_3$, Phys. Rev. B 70, 2004, 212404- 212407.
4. Pardo, V; Blaha, P; Iglesias, Schwarz, K; Rivas, J; Baldomir, D; Arias, J.E. Magnetic structure and orbital ordering in $BaCoO_3$ from first-principles calculations. Phys. Rev. B 75, 2007, 59902.
5. Botta, P.M; Pardo, V; de la Calle, C; Baldomir, D; Alonso, J.A; Rivas, J. Ferromagnetic clusters in polycrystalline $BaCoO_3$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316, 2007, e670–e673.
6. Taguchi, H; Takeda, Y; Shimada, M; koizumi, M. Barium cobalt Trioxide. Acta Cryst. B33, 1977, 1299-1301.

7. Takubo, K; Son, -Y. J; Mizokawa, T; Soda, M; and Sato, M. Photoemission study of $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R=Tb, Nd; \delta =0.5, 1.0$). Phys. Rev. B 73, 2006, 075102 (1-5).
8. Takubo Kou. X-ray photoemission and absorption study of t_{2g} electron Systems, Master Thesis, University of Tokyo, January, 2005, 37-44.
9. Rafique, H. M; Flavell, W. R; Thomas, A. G; Syres, K. L; Barilo, S. N; Shiryayev, S. V; Bychkov, G. L; Holland, D. M. P; Malins, A. E. R; Miller, G; Dhanak, V. R. Comparison of the electronic structure of $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ ($Ln=Gd; Dy; Ln-112$) and $LnBaCo_4O_7$ ($Ln=Yb; Ln-114$) single-crystal surfaces using resonant photoemission. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 184, 2011, 227-231.
10. Fano, U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. Phys. Rev. 124, 1961, 1866–1878.
11. Sonntag, B; Zimmermann, P. XUV spectroscopy of metal atoms. Rep. Prog. Phys. 55, 1992, 911-987.
12. van der Laan, G; Goedkoop, B. J; Brookes, B. N. Magnetic circular dichroism in $Tb\ 3d \rightarrow 4f$ resonant photoemission. Phys. Rev. B 59, No. 13, 1999, 8835- 8843.
13. Nuor Elddine, S. E; Sarem, A. $Tb4f$ and $Co3d$ Electrons Contribution to the Valence Band of $TbBaCoO_3$ crystal. Tishreen Univ. Journal. 2012, accepted to be published.
14. Ruckman, W. M; Di Marzio, D; Jeon. Y; Liang.J; Croft. M; Hegde.S.M. Resonant photoemission Study of $Ba_{0.6} K_{0.4} BiO_3$. Phys. Rev. B 39, 1989, 7359-7362, and references therein.
15. Guziewicz, E; Lukasiewicz, M. I; Wachnicki, L; Kopalko, K; Dluzewski, P; Jakiela, R; Godlewski, M. Synchrotron Photoemission Study of Ferromagnetic $(Zn,Co)O$ Films. Acta Phys. Polo. A 120, 2011, A40-A41.
16. Guziewicz, E; Lukasiewicz, M. I; Wachnicki, L; Kopalko, K; Kovacs, A; Dunin-Borkowski, R.E; Witkowski, B.S; Kowalski, B.J; Sadowski, J; Sawicki, M; Jakiela, R; Godlewski, M. Synchrotron photoemission study of $(Zn,Co)O$ films with uniform Co distribution. Radiation Physics and Chemistry 80, 2011, 1046–1050.
17. Flavell, R. W; Thomas, A. G; Tsoutsou, D; Mallick, A. K; North, M; Seddon, E. A; Cacho, C; Malins, A. E. R; Patel S; Stockbauer, R. L; Kurtz, L.R; Sprunger T. P; Barilo, N. S; Shiryayev, V. S; Bychkov L.G.. Resonant photoemission of single-crystal $RBaCo_2O_{5+\delta}$ ($R=Gd, Dy$). Phys. Rev. B 70, 2004, 224427(1-10).