

# Superconductivity and Magnetic Properties of Tb-substituted RuSr<sub>2</sub>(Eu<sub>1.34</sub>Ce<sub>0.66</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>

H. K. Lee\*, M. S. Lee

Kangwon National University, Chuncheon, Korea

(Received 10 December 2012; revised 14 December 2012; accepted 19 December 2012)

## Tb의 치환된 RuSr<sub>2</sub>(Eu<sub>1.34</sub>Ce<sub>0.66</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> 계의 초전도 및 자기적 특성

이호근\*, 이만석

### Abstract

Samples with nominal compositions of RuSr<sub>2</sub>(Eu<sub>1.34-x</sub>Tb<sub>x</sub>Ce<sub>0.66</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> ( $x = 0, 0.67$ ) were prepared and their superconductivity and magnetic properties were compared to shed light on the effect of Tb substitution for Eu. X-ray diffraction measurements indicate that the Tb substitution resulted in a decrease in both  $a$  and  $c$  lattice parameters in consistent with ionic size difference between Eu and Tb. Contrary to the Tb-free sample, no superconducting transition behavior is observed in the Tb-substituted sample. It is also found that the Tb substitution for Eu significantly increases the weak-ferromagnetic component of the field-cooled magnetic susceptibility as well as an increase in the magnetic ordering temperature. These results suggest that the magnetic state of the Ru sublattice is significantly affected by the Tb substitution for Eu.

*Keywords* : Tb substitution, RuSr<sub>2</sub>(Eu,Tb,Ce)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>, superconductivity, magnetic property

### I. 서론

Ru계 구리산화물 초전도체는 최초 Bauernfeind 등에 의해 합성되었으며 [1], 일반적인 조성은 RuSr<sub>2</sub>(R<sub>2-y</sub>Ce<sub>y</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>[Ru-1222] 및 RuSr<sub>2</sub>RCu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>[Ru-1212]로 나타낼 수 있다. 이때,

R은 희토류 원소로서 Sm, Eu 및 Gd의 경우만 상압에서 단일상이 형성됨이 알려져 왔다.

Ru-1212계의 구조는 잘 알려져 있는 CuSr<sub>2</sub>RCuO<sub>7</sub>(Cu-1212) 계의 CuO 체인 층이 RuO<sub>2</sub>층으로 대치된 구조이며, Ru-1222의 구조는 Ru-1212 구조의 R 층이 (R,Ce)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 층으로 대치된 구조이다. 강자성 특성과 초전도 특성은 상호 배타적인 특성으로서 두 특성이 공존하기는 매우 어렵다고 알려져 왔으나 [2], 1997년 RuSr<sub>2</sub>(R<sub>2-y</sub>Ce<sub>y</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(R = Eu, Gd) 계 [3]에서

\*Corresponding author. Fax : +82 33 257 9689

e-mail : hklee221@kangwon.ac.kr

임계온도( $T_c$ ) 약 50 K 이하인 초전도 특성과 자기전이온도( $T_m$ )가 100 ~ 180 K인 약한 강자성 특성이 공존함이 보고되고, 이어서 1999년에  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$  계에서도 유사하게 강자성 특성과 초전도 특성이 공존한다는 연구 결과가 알려진 이후 Ru계에 대한 활발한 연구가 수행되어오고 있다 [4]. 이들 자성 초전도체의 조성에서 Ru 및 Cu 대신 여러 다른 원소의 치환연구를 통해 약한 강자성특성을  $\text{RuO}_2$ 층에 기인하는 것으로 분석되고 있으며 [5-13], 초전도 특성은  $\text{CuO}_2$ 층에 기인하는 것으로 알려지고 있다. 그런데 이들 자성 초전도체의 경우 상압에서 단일상을 형성하는 원소가 극히 제한되어 여타 희토류 원소의 치환에 따른 특성 연구는 활발하게 수행되지 못한 편이다. 또한 단일상을 형성하기 위해 이용되는 Sm, Eu, Gd 등의 희토류 원소는 중성자 흡수계수가 매우 크기 때문에 이들 원소가 포함된 시편의 경우 자성 구조를 포함한 정밀구조분석에 긴요한 중성자 회절실험도 활발히 수행되지 못했다. 그럼에도 불구하고 비교적 단일상을 형성하기 쉬운 Ru-1212계의 경우 값비싸지만 중성자 흡수계수가 적은 동위원소를 이용한 시편을 합성하여 중성자 회절 실험을 통해 이 계에서 관측되는 약한 강자성 특성은 실제로 Ru 모멘트의 강자성 질서도가 아니라 반강자성 질서도에 기인하거나 Ru 모멘트가 기울어진 자기질서도(canted antiferromagnetic ordering)에 기인하는 것으로 밝혀지고 있다 [14, 15]. Ru-1222 계의 경우도 비슷한 구조적 특성이 있을 것으로 예상되나 현재 명확한 실험결과가 제시되지 못하고 있다 [16]. 그러므로 중성자 흡수계수가 적은 희토류에 근거한 Ru-1222 시편은 중성자 회절실험을 통한 정밀구조연구에서 매우 긴요하다고 볼 수 있다. 본 연구자는 이러한 관점에서 중성자 흡수계수가 적은 Nd에 근거한 Ru-1222 계 시편 연구를 최근 수행한 바 있다 [17, 18]. 중성자 흡수계수가 적은 또 다른 희토류 원소는 Tb이다. 그러므로 Tb에 근거한 Ru-1222계 초전도체는 매우 흥미 있는 물질이 될 수 있다. 그러나 Tb에 근거한 Ru-1222계는 고압에서만 형성되는 것으로 알려져 있으며 초전도체가 되지 않음이 보고 되어있다 [19]. 또한 Ru계 초전도체의 경우 흥미롭게도 상압에서의 Tb 치환효

과도 거의 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 Ru-1222 계에서 희토류 원소 대신 Tb을 부분적으로 치환했을 때의 초전도 및 자기적 특성의 변화에 대해 조사했다.

## II. 실험방법

시편은 3 N 이상의 고순도  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CeO}_2$  및  $\text{CuO}$  분말을 이용해 고상 반응법 [20]으로  $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{0.67}\text{Tb}_{0.67}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 의 명목구성의 시편을 합성하고 같은 조건으로 합성된  $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$  시편의 특성과 비교했다.

시편의 상 형성 및 구조 분석에서는 Cu K $\alpha$ 선을 이용한 X-선 회절장치(PANalytical X'pert-pro MPD)로 측정된 데이터를 사용했다. 비저항 특성은 4 단자 접점법으로 상온에서부터 약 10 K 까지 10 mA의 전류로 측정되었다. 상온의 열기전력은 미분 방법으로 측정했다 [21]. 자화도 측정은 Superconducting Quantum Interference Device(SQUID) 장치를 이용하여 측정했다.

## III. 실험결과 및 논의

Fig. 1은  $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{1.34-x}\text{Tb}_x\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$  ( $x = 0, 0.67$ ) 구성시편의 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 시편의 X-선 회절 피이크는 정방(tetragonal)구조의 밀러지수로 매김 할 수 있었으며, Tb을 치환한 시편의 X-선 회절 양상은 Tb을 치환하지 않은 시편의 경우와 거의 유사함을 알 수 있으며, 최소 자승법으로 계산된 격자 상수는  $x = 0$ 의 경우  $a = 3.841 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.53 \text{ \AA}$  이었으며,  $x = 0.67$ 의 경우  $a = 3.831 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.50 \text{ \AA}$  였다. 이 결과는  $\text{Tb}^{+3}$ 의 이온반지름 [22](1.04 Å, CN = 8)이  $\text{Eu}^{+3}$ 의 이온반지름(1.066 Å, CN = 8)보다 작고 Tb 이 Eu 자리에 치환되는 것으로 설명된다. 또한 Tb은  $\text{Tb}^{+4}(0.88 \text{ \AA}, \text{CN} = 8)$ 의 이온 상태로도 존재할 수 있으므로  $\text{Tb}^{+4}$  이온상태로 일부 치환되는 것을 완전히 배제할 수는 없으며, 이 경우도 격자상수의 변화는 설명된다.

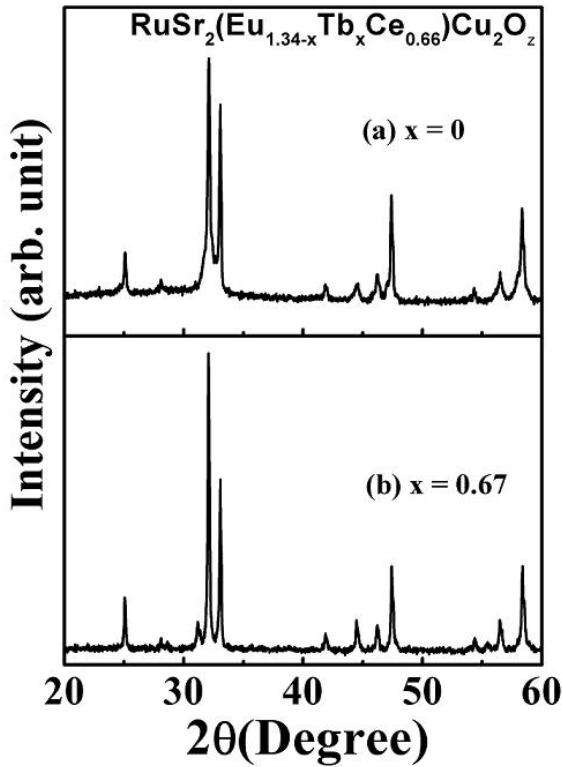


Fig. 1. Powder XRD patterns for  $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{1.34-x}\text{Tb}_x\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$  samples.

Fig. 2는  $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{1.34-x}\text{Tb}_x\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$  ( $x = 0, 0.67$ ) 시편들의 비저항 특성을 비교한 결과이다.  $x = 0$  인 시편의 경우 정상상태의 비저항은 초전도전이 시작온도까지 온도가 감소할수록 증가되는 특성을 보여주며, 이는 보통 시편의 훌 농도가 최적 상태에 비해 상대적으로 적을 때 관측되어오고 있다. 그러나  $x = 0$  인 시편의 경우 약 30 K 부터 비저항이 감소하며 초전도전이 특성을 보여준다. 그러나 Tb를 치환한 시편의 경우 초전도전이 특성은 관측되지 않고 반도체의 비저항 특성을 보여준다. 이들 시편들의 상온 열기전력 측정결과는  $x = 0$  및 0.67의 경우 각각  $29 \mu\text{V}$  및  $82 \mu\text{V}$  이었다. 이들 값은 상온 열기전력과 훌농도의 관계[23]를 이용하면  $\text{CuO}_2$  구리평면당 0.093 및 0.065 개의 훌농도에 해당된다. 구리산화물의 경우  $\text{CuO}_2$  구리평면당 훌농도가 약 0.05 개 이하일 때 초전도 특성이 관측되지 않는 점 [24]을 고려하면

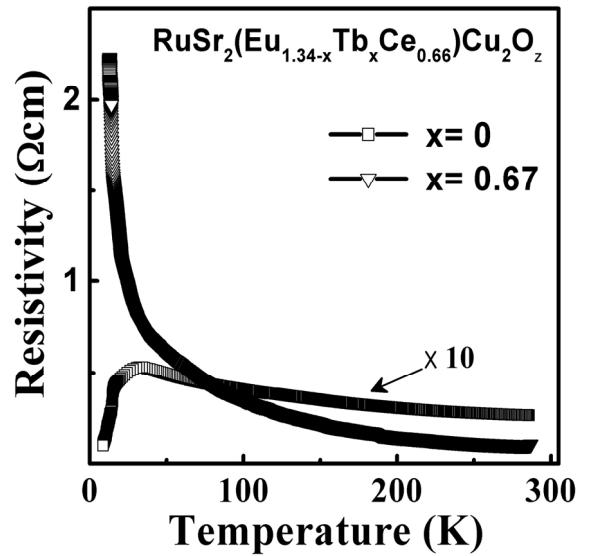


Fig. 2. Resistivity data for  $(\text{Ru}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$  samples.

Tb 치환으로 초전도 특성이 관측되지 않는 것은 Tb 치환이 훌농도를 감소시키는 역할을 할 뿐 아니라 치환으로 유발되는 무질서 효과[25]도 일부 초전도 특성에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 만약 Tb이 +3 가의 상태로 있다면 시편들이 같은 조건으로 열처리 되었으므로 산소량의 차이는 거의 없을 것으로 예상되므로 훌 농도의 변화가 거의 없어야 한다. 그러므로 이 결과는 치환된 Tb이 일부 +4가의 상태로 존재할 가능성을 시사하는 것으로 볼 수 있다. Fig. 3의 결과는  $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{1.34-x}\text{Tb}_x\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$  ( $x = 0, 0.67$ ) 시편들의 ZFC 및 FC 자화도 특성을 보여준다. 그림에서 ZFC (zero-field-cooled) 측정은 자기장을 가하지 않은 상태에서 먼저 온도를 약 4 K로 낮춘 후 자기장을 가하여 온도를 올리며 측정되었으며, FC(field-cooled) 측정에서는 상온에서 먼저 자기장을 가한 상태로 온도를 낮춘 후 다시 온도를 올리며 측정했다. 이 때 가해진 자기장은 20 Oe 였다. Fig. 3의 결과는 ZFC 측정결과와 FC 측정결과 간에 자기이력 특성을 보여준다.  $x = 0$ 의 경우, ZFC 측정결과 30 K 이하에서 반자성 특성을 보이며, 이는 비저항 측정에서 약 30 K 이하에서 관측된 저항의 급격한 감소가 초전도 특성에 기인함을 나타낸다. 한편 FC 측정 결과는 강자성과 유사한

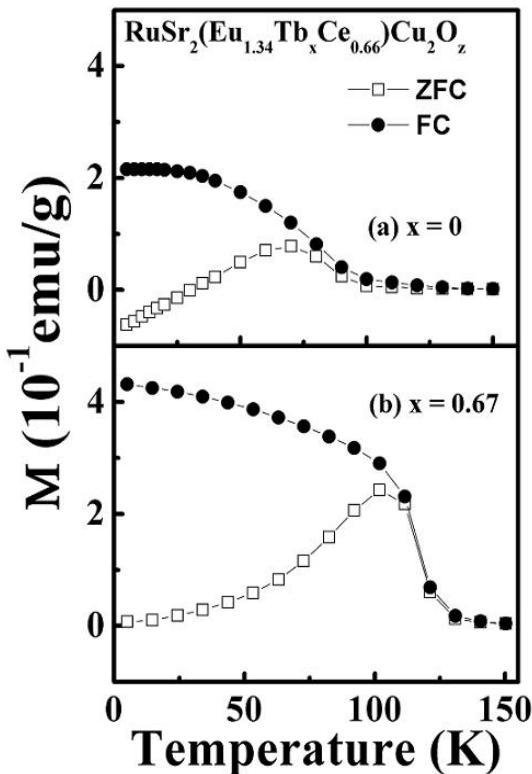


Fig. 3. The zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) dc magnetization curves of  $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{1.34-x}\text{Tb}_x\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$  samples with (a)  $x = 0$  and (b) 0.67.

전이 특성을 보이며, Tb이 치환된 경우 (Fig. 3(b)) FC 자화도가 더욱 크게 증가하며, 자화도가 급격히 증가하는 온도를 보통 자기 전이온도( $T_m$ )로 간주하므로 자화도를 온도의 함수로 미분한 Fig. 4의 결과를 이용하면 자기 전이 온도  $T_m$ 도 Tb이 치환되지 않은 경우 약 90 K에서 Tb이 치환된 경우 120 K로 크게 증가됨을 보여준다. 또한 Tb이 치환된 시편의 경우 ZFC 측정에 의한 반자성 특성은 관측되지 않았다. 이 결과는 Tb 치환이 Ru-1222계의 저온 강자성 모멘트의 증가를 유도할 수 있음을 보여 준다.

Ru-1222계의 경우 Ru 자리의 치환에 따른 많은 연구가 수행되었으나 희토류 원소의 치환에 따른 자기적 특성 연구 결과는 잘 알려져 있지 않다. 보통 Ru 자리 치환의 경우 대부분 저온의 강자성 모멘트가 감소함이 알려져 있다 [6-13]. 그러나 Kalavathi 등 [26]은

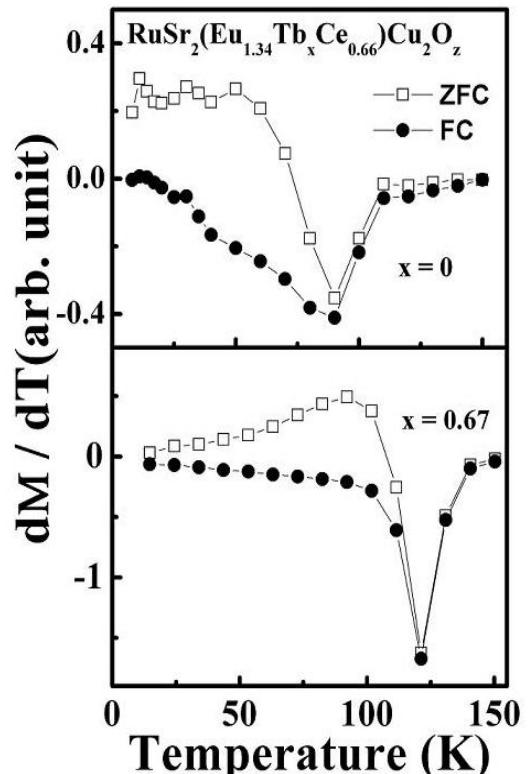


Fig. 4. The temperature derivative of the magnetization  $dM/dT$  for  $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{1.34-x}\text{Tb}_x\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$  samples.

$\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1.4-x}\text{Dy}_x\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$  시편을 합성하고  $x$  가 0에서 0.6으로 증가될 때  $T_m$ 이 약 95 K에서 106 K로 증가됨을 보고한 바 있다. 그러므로 본 연구의 결과는 Tb 치환이 Dy 치환에 비해 상대적으로 자기전이온도에 보다 큰 영향을 미친다는 것을 지시한다.

Ru-1222계 초전도체의 경우 자기전이온도 및 자기모멘트가 발생되는 구조적 메카니즘에 대해 아직 일정 결론에 이르고 있지 못한 상태이다. 그러나 이 계의 Ru 자리 치환연구를 통해 자기적인 특성이  $\text{RuO}_2$ 에 기인하는 것으로 평가되므로 본 연구의 결과는 Ru계의 희토류 원소자리에 Tb이 치환된 경우에도  $\text{RuO}_2$  층의 자기 질서도에 큰 영향을 주게 됨을 새로이 보여준다. 그러므로 향후 Tb 치환으로 야기되는  $\text{RuO}_2$  층의 국소구조 및 자기적 구조 변화를 고분해 X-선 회절장치나 중성자 회절 장치를 이용하여 분석되면 Tb 치환효과를 보다 명확히 할 수 있을 것이다.

#### IV. 결론

Ru-1222계에서 중성자 흡수계수가 적고 높은 자기모멘트를 가지는 Tb 치환효과를 연구하기 위해  $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{0.67}\text{Tb}_{0.87}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$  구성 시편을 고상반응법으로 합성하여 Tb이 치환되지 않은 경우와 비교했다. Tb 치환의 경우 이온크기의 차로 예상되는  $a$  및  $c$ 축의 감소가 관측되었다. 비저항 측정으로 분석된 초전도 임계온도 변화는 Tb이 치환되면 임계온도를 낮추는 효과를 유발함을 보여주었다. 이는 상온 열기전력 측정으로 홀 농도의 감소에 기인함을 알 수 있었으며, 치환된 Tb 이온이 적어도 일부  $\text{Tb}^{+4}$ 의 이온 상태로 존재함을 시사해주었다. 자기적 특성 측정결과는 Tb 치환의 경우 FC 측정으로 관측되는 Ru-1222계의 약한 강자성 성분이 크게 증가하며, 자기전이온도도 증가됨을 관측했다. 이 결과는 Tb이 치환되면 Ru 층의 자기적 상태 변화에 큰 영향을 미침을 지시하며 그 원인이 규명되면 희토류 원소의 자기모멘트가 Ru 층의 자기질서도에 미치는 효과를 보다 명확히 할 수 있게 되어 Ru계 초전도체의 자성 및 초전도체의 공존 원인규명에 기여할 수 있을 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 지원(KRF-2012R1A1A2042519)을 받았다. X-선 회절 측정에서는 장원대학교 공동실험실습관의 장치가 이용되었다. 또한 SQUID 측정은 한국기초과학지원연구원에서 수행되었다.

#### References

- [1] L. Bauernfeind, W. Widder and H.F. Braun, "Ruthenium-based layered cuprates  $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$  and  $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$  and  $\text{Gd}$ )", *Physica C* **254**, 151-158.
- [2] E. B. Sonin and I. Felner, "Spontaneous vortex phase in a superconducting weak ferromagnet", *Phys. Rev. B* **57**, R14000-R14003 (1998) and therein references.
- [3] Felner, U. Asaf, Y. Levi and O. Millo, "Coexistence of magnetism and superconductivity in  $\text{R}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Eu}$  and  $\text{Gd}$ )", *Phys. Rev. B* **55**, R3374-R3377 (1997).
- [4] C. Bernhard, J. L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brucher, R. K. Kremer, D. R. Noakes, C. E. Stronach and E. J. Ansaldo, "Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$  studied by muon spin rotation and dc magnetization", *Phys. Rev. B* **59**, 14099-14107 (1999).
- [5] G.V.M. Williams, Ho Keun Lee and S. Krämer, "Effect of Sn, Nb, and La substitution on superconductivity and magnetic order in  $\text{RuSr}_2\text{RCu}_2\text{O}_8$  ( $\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}$ )", *Phys. Rev. B* **67**, 104514-7 (2003).
- [6] Felner and U. Asaf, "Superconductivity and weak ferromagnetism in  $\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ ", *Physica C* **292**, 97-103 (1997).
- [7] H. K. Lee and Y. C. Kim "Superconducting and magnetic properties of  $(\text{Ru}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ", *Int. J. Mod. Phys. B* **17**, 3682-3687 (2003).
- [8] L. Shi, G. Li, Y. Pu, X.D. Zhang, S.J.Feng and X.-G. Li, "Effect of Pb doping on the superconducting and magnetic resonance properties of Ru-1222", *Materials Letters* **57**, 3919-3923 (2003).
- [9] H. K. Lee and G. V. M. Williams, "Effect of Nb doping on superconducting and magnetic properties of  $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1.5-y}\text{Eu}_y\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ", *Physica C* **415**, 172-178 (2004).
- [10] V.P.S. Awana, R. Lal, H. Kishan, A. V. Narlikar, M. Peurla and R. Laiho, "Experimental study of the magnetosuperconductor  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ : Effect of Mo doping on magnetic behavior and  $T_c$  variation", *Phys. Rev. B* **73**, 014517(1)-014517(6) (2006).
- [11] S.K. Goh, G.V.M. Williams, E.K. Hemery and H.K. Lee, "Superconducting and magnetic properties of  $\text{Ru}_{1-y}\text{M}_y\text{Sr}_2\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Sn}$ )", *Phys. Rev. B* **74**, 124506(1)-124506(7) (2006).

- [12] S.K.Goh, G.V.M.Williams and H.K. Lee “The effect of substituents on magnetic order and superconductivity in  $\text{RuSr}_2\text{R}_{2-y}\text{Ce}_y\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$  ( $\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}$ )”, Current Appl. Phys. **6**, 515-519, (2006).
- [13] V.P.S. Awana, H. Kishan, O. Eshkenazi, I. Felner, Rajeev Rawat, V. Ganesan and A. V. Narlikar, “Experimental study of magneto-superconductor  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$  : peculiar effect of Co doping on complex magnetism and  $T_c$  variation”, J. Phys: Condens. Matter **19**, 026203(1)- 026203(14) (2007).
- [14] J.W. Lynn, B. Keimer, C. Ulrich, C. Bernhard and J.L. Tallon, “Antiferromagnetic ordering of Ru and Gd in superconducting  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ”, Phys. Rev. B**61**, R14964-R14967 (2000).
- [15] J.D. Jorgensen, O. Chmaissem, H. Shaked, S. Short, P.W. Klamut, B. Dabrowski and J.L.Tallon, “Magnetic ordering in the superconducting weak ferromagnets  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$  and  $\text{RuSr}_2\text{EuCu}_2\text{O}_8$ ”, B**63**, 054440(1)-054440(5) (2001).
- [16] J.W. Lynn, Y. Chen, Q. Huang, S.K. Goh, G.V.M. Williams and J.L. Tallon, “Search for magnetic order in superconducting  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ”, Phys. Rev. B**76**, 014519(1)-014519(8) (2007).
- [17] H.K. Lee, J.M. Lee and Y.I. Kim, “Synthesis and superconductivity in Ba-doped  $(\text{Ru,Cu})(\text{Sr,Nd})_2(\text{Nd,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ” J. Supercond. Nov. Magn.”, **23**, 629-632 (2010).
- [18] H. K. Lee and Y.I. Kim, “Effect of Cu Doping on the crystal structure of  $(\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{Sr}_{1.47}\text{Ba}_{0.2}\text{Nd}_{0.33})(\text{NdCe})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ” J. Supercond. Nov. Magn.”, **25**, 2019-2023(2012).
- [19] Ubaldmi, V.P.S.Awana, E.Takayama-Muromachi, “High pressure high temperature(HPHT) synthesis and magnetic characterisation of Tb based ruthenocuprates  $\text{RuuTb}_{12}\text{s}_2(s = 1,2)$ ”, Physica C **460-462**, 856-858 (2007).
- [20] H.K. Lee, “Effect of Cu substitution on superconductivity in  $(\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$  system”, Prog. in Supercond., **11**, 67-71 (2009).
- [21] H.K. Lee, “Superconductivity in the  $(\text{Pb,V})\text{Sr}_2(\text{Ca,Tb})\text{Cu}_2\text{O}_z$  system”, J. Korean Phys. Soc. **36**, 384-386 (2000).
- [22] R. D. Shannon, “Revised Effective Radii and Systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, Acta Cryst. A**32**, 751-767 (1976).
- [23] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman and J. D. Jorgenson, “Generic superconducting phase behavior in High- $T_c$  cuprates:  $T_c$  variation with hole concentration in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$ ”, Phys. Rev. B**51**, 12911-12914 (1995).
- [24] H.K. Lee, “Effect of Co doping on the superconducting properties of overdoped  $(\text{Lu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ ”, Adv. Sci. Tech. **47**, 108-112 (2006).
- [25] H.K. Lee, “Effect of Co substitution on the structure and superconducting properties of  $\text{GaSr}_2(\text{Tm,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ” J. Supercond. Nov.Magn. **24**, 1381-1384 (2011).
- [26] S. Kalavathi, J. Janaki, G.V.R. Reddy, G.V.N. Rao, V. Sankara Sastry and Y. Hariharan, “ Crystal structure, superconductivity and magnetic properties of the superconducting ferromagnets  $\text{Gd}_{1.4+x}\text{Dy}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Sr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_{10}(x = 0 - 0.6)$ ”, Physica C **390**, 296-304 (2003).