

# Effect of Nitrogen Treatment on the Structure and Magnetic Properties of $\text{RuSr}_2(\text{EuCe})\text{Cu}_2\text{O}_z$ Compound

H. K. Lee<sup>\*,a</sup>, Y. I. Kim<sup>b</sup>, Y. C. Kim<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Kangwon National University, Chuncheon, Korea

<sup>b</sup> Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon, Korea

<sup>c</sup> Department of Physics, Pusan National University, Busan, Korea

(Received 9 March 2012; revised 6 April 2012; accepted 10 April 2012)

## 질소 열처리에 따른 $\text{RuSr}_2(\text{EuCe})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계의 구조 및 자기적 특성

이호근<sup>\*,a</sup>, 김용일<sup>b</sup>, 김영철<sup>c</sup>

### Abstract

Two  $\text{RuSr}_2(\text{EuCe})\text{Cu}_2\text{O}_z$  samples (as prepared and after  $\text{N}_2$  treatment) have been investigated by thermogravimetric (TG) analysis, high-resolution x-ray powder diffraction and magnetization measurements. TG measurements which were carried out in  $\text{H}_2/\text{Ar}$  atmosphere showed that the  $\text{N}_2$  treatment of the as-prepared sample at  $650^\circ\text{C}$  for 2h leads to a decrease in the oxygen content  $z$  by about 0.25. This oxygen depletion was accompanied by an increase in the magnetic transition temperature from 54.0 K to 114.9 K. This magnetic behavior is discussed in connection with the results of Rietveld analysis of the x-ray diffraction data which showed that the  $\text{N}_2$  treatment resulted in both a significant increase in the rotation angle of the  $\text{RuO}_6$  octahedra and a decrease in  $c$ -lattice parameter of the sample.

**Keywords** :  $\text{RuSr}_2(\text{Eu,Ce})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ,  $\text{N}_2$  treatment, structure, magnetic property, Rietveld analysis

### I. 서론

$\text{RuSr}_2\text{RCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212)와  $\text{RuSr}_2(\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ru-1222) (R은 주로 Gd, Eu 또는 Sm임) 계는 초전도 특성과 자기적 특성이 공존한다는 연구 결과 [1, 2]의 발표 후 많은 연구가 수행되어오

고 있다. Ru-1212 계의 구조는 잘 알려져 있는  $\text{CuSr}_2\text{RCuO}_7$ (Cu-1212) 계의  $\text{CuO}$  체인층이  $\text{RuO}_2$  층으로 대체된 구조이며, Ru-1222의 구조는 Ru-1212 구조의 R 층이 (R, Ce) $_2\text{O}_2$  층으로 대체된 구조이다. 이들 계의 자기적인 특성과 초전도 특성은 각각  $\text{RuO}_2$  및  $\text{CuO}_2$ 에 기인하는 것으로 알려져 있으며, 자기전이온도( $T_m$ )는 60 ~ 180 K, 초전도 특성은  $0.4 \leq x \leq 0.8$  영역에서 관측되며, 전이온도( $T_c$ )는 약 50 K 이하인 것으로 보고되

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

e-mail : hkleee221@kangwon.ac.kr

어있다. 초전도 특성과 강자성 특성은 상호 배타적인 특성으로서 두 특성이 공존하기는 매우 어렵다고 알려져 왔다. 그러므로 이들 두 특성이 공존하는 메카니즘의 이해를 위해 많은 연구가 수행되어오고 있다. 특히 Ru-1222 계의 경우 Cu 자리 Zn 치환연구결과 자기적 특성은 초전도 특성의 유무에는 거의 영향을 받지 않으나 [3], Ce의 치환량과 산소량에 따라 크게 변화됨이 알려져 있다. Felner 등 [4]은  $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{10.8}$  계의 경우 Ce의 치환량  $x$ 가 0.4에서 1.0으로 증가되면 자기전이온도가 거의 선형적으로 증가됨을 관측했으며, 이는 Ce 치환에 따라  $c$  축이 감소하여 Ru 층과 Ru 층 간의 평균거리가 짧아져 자기교환상호작용이 증가되어 관측될 수 있다고 설명했다. 한편 자기전이온도는 산소량의 변화에도 민감함이 보고되어있다.  $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$  시편을 고압산소분위기로 열처리하여 산소량을 증가시키면 자기전이온도가 감소됨이 보고되어 있다 [5]. 또한 고온(약 1050 °C)에서 열처리 후 상온으로 급냉시키거나  $\text{N}_2$  등 환원분위기에서 열처리하여 산소량을 감소시킨 경우 [6, 7]에는 반대로 자기전이 온도가 증가하는 것으로 보고되어 있다. 그러나 이들 시편들의 산소량 변화에 따른 시편의 국소구조변화의 차이에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 시편의 산소량 변화에 따른 자기적 특성변화와 구조적 특성변화를 규명하기 위해  $\text{RuSr}_2(\text{EuCe})\text{Cu}_2\text{O}_z$  시편을 합성하고  $\text{N}_2$  분위기 열처리 전후의 자기적 특성변화와 시편의 국소구조변화를 연구했다.

## II. 실험방법

시편은 고상반응법으로 합성했으며 3N 이상의 고순도  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  및  $\text{CuO}$  분말을 이용해  $\text{RuSr}_2(\text{EuCe})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 의 명목구성으로 혼합한 후 잘 갈고 먼저 공기 중에서 940 °C, 20 h, 질소 분위기에서 1010 °C 15 h, 산소분위기에서 1070 °C 72 h 열처리했다. 1070 °C 열처리 후 상온으로 온도를 천천히 내리는 중 다시 400 °C 5h, 350 °C 12 h 열처리했다. 고온의 열처리 과정 중 각 온도에서의 열처리 전 시편은 매번 다시 갈고 펠릿 형태로 성형했다.

시편의 구조는 고분해 X-선 회절 장치 (Rigaku, Dmax 2200)를 이용하여 얻은 회절 데이터를 이용하여 Rietveld 법으로 분석 했으며, 이 때 RIETAN-2000 프로그램을 이용했다 [8]. 자기 감수율은 SQUID 장치를 이용하여, 20 Oe의 자기장으로 field-cooled (FC) 방법으로 측정했다. 열중량(TG)분석 실험은 TGA/DTA 장치 (TA Inst. SDT-2960)를 이용하여 5 %  $\text{H}_2/95$  % Ar 분위기에서 상온에서 600 °C로 분당 20 °C로 온도를 올린 후 이 온도를 유지하며 수행되었다.

## III 실험결과 및 논의

Ru-1222 계의 산소량을 변화시키는 방법으로 고압의 산소 분위기 열처리, 고온열처리 후 급냉 열처리 그리고  $\text{N}_2$  등 환원분위기 열처리 등이 적용되어오고 있다. 그러나 시편의 정확한 산소량의 분석은 보통의 열 중량법으로는  $\text{CeO}_2$ 가 완전히 환원되지 않기 때문에 어렵다 [9]. 본 연구에서는 시편의 상대적 산소량 변화를 정확히 측정하기 위해 꼭 같은 시편으로부터 절단한 두 시편을 준비한 후, 한 시편조각은  $\text{N}_2$  분위기에서 2 h 동안 650 °C에서 열처리 한 후 상온으로 급냉하여 준비하고( $\text{N}_2$ -treated), 다른 시편은, 처음 합성한 상태(as-prepared)로 준비하여 같은 조건으로 열중량법으로 산소량을 분석한 후 비교했다. 이 경우  $\text{CeO}_2$ 가 완전히 환원되지 않더라도 두 시편이 같은 양의 Ce를 포함하고 있다고 볼 수 있으므로 충분한 시간의 경과 후 열중량법에 의한 무게의 차이는 두 시편의 산소량 차이로 볼 수 있고 무게 차이와 구성원소들의 원자량으로부터 산소량차이를 계산할 수 있다. 열처리 때 온도 증가 및 감수율은 분당 20 °C 였다. Fig. 1은 상기의  $\text{N}_2$  열처리 전 후  $\text{RuSr}_2(\text{EuCe})\text{Cu}_2\text{O}_z$  시편들의 열중량분석 결과를 보여준다. Ru-1222 시편의 경우 600 °C 온도영역에서 5 %  $\text{H}_2/95$  % Ar 열처리 분위기에서 열처리하면 시편이 Ru, Cu, SrO,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_x$  및 산소로 분해됨이 알려져 있다 [10]. Fig. 1의 결과는 600 °C 열처리 후 15 분 경과 후 약 8 %의 무게 감소가 생기며 무게 감소의 크기가 포화되는 경향을 보여준다. 약 150 분 후 포화되는 상태에서 두 시편 간의 무게감소

의 차이(0.472 %)는 두 시편의 간의 산소량 차이로 볼 수 있으며, 계산 결과는 N<sub>2</sub> 분위기 열처리 후 산소량 z 값이 0.25 만큼 감소한 것으로 분석되었다.

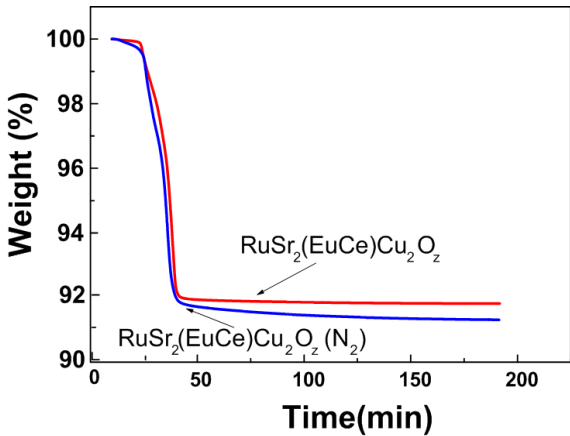


Fig. 1. Thermogravimetric curves recorded for RuSr<sub>2</sub>(EuCe)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> samples before and after N<sub>2</sub> treatment.

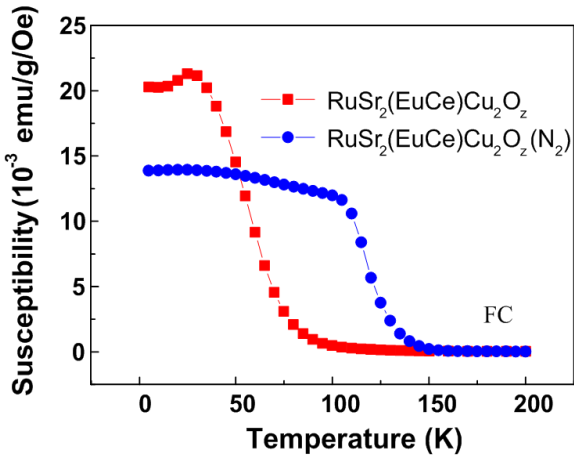


Fig. 2. The field-cooled (FC) dc magnetic susceptibility curves for RuSr<sub>2</sub>(EuCe)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> samples before and after N<sub>2</sub> treatment.

Fig. 2는 N<sub>2</sub> 열처리 전 후 두 시편의 FC로 측정된 자기 감소율의 변화를 보여 준다. N<sub>2</sub> 열처리 후 자기감수율의 크기는 상대적으로 감소하나 자기전이온도는 증가하는 것을 보여주며, 저온에서 자기감수율이 포화되는 강자성 특성을 보여준다. 그러나 자기감수율의 크기는

보통의 산화물 초전도체에서 관측되는 반자성 자기감수율의 크기와 비슷한 정도로서 약한 강자성 특성을 나타냄을 알 수 있다. 자기전이온도는 대체로 자기 감수율이 급격히 증가되는 온도로 정하며, Fig. 3은 자기감수율을 미분한 결과이며 피크 값으로부터 자기전이온도는 54.0 K에서 114.9 K로 증가됨을 알 수 있다. 이 결과는 고온 열처리 후 급냉하거나 환원 분위기 열처리로 산소량을 감소시키면 자기전이온도가 증가한다는 보고 [6, 7]와 일치함을 보여 준다. N<sub>2</sub> 열처리에 따른 상기의 자기 전이 특성변화와 국소구조변화와의 상관관계를 조사하기 위해 N<sub>2</sub> 열처리 전 후 시편의 x-선 회절 데이터를 Rietveld 법으로 분석했다.

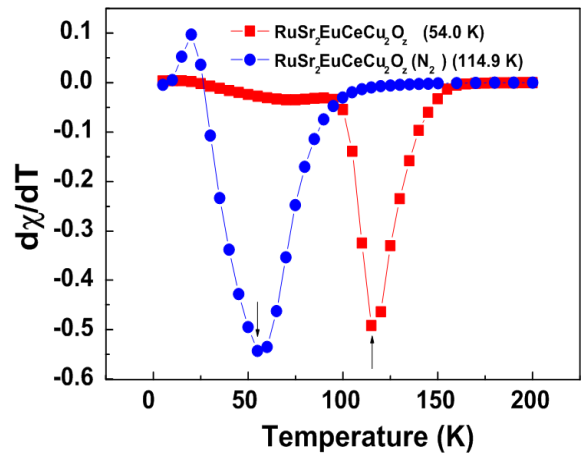


Fig. 3. Temperature derivative of the susceptibility  $d\chi/dT$  for RuSr<sub>2</sub>(EuCe)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> samples before and after N<sub>2</sub> treatment.

구조분석은 RuSr<sub>2</sub>(Gd<sub>1.3</sub>Ce<sub>0.7</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub> 시편의 분석결과 [11]를 기본 모델로 삼아 진행되었다. 구조분석과정에서 Ru 자리 Cu의 치환, Sr 자리 Eu의 치환등을 검토했으며 이들 원소들의 치환은 오차범위 내로 적거나, 열(진동)변수(B)가 음이 되어, 치환이 거의 되지 않는 것으로 분석되었다. 분석 과정에서 O(1) 산소의 이상적 위치인 (0,1/2,0)에서 (x,1/2,0)로의 이동은 R 인자(신뢰도 인자)의 향상을 보였으나 O(2) 원자는 이상적 위치 (0,0,z) 에 오차범위 내로 존재하는 것으로 분석되었으며, Table 1에 분석 결과가 요약되어 있다. Fig. 4는 실험 데이터의

Table 1. Refined structural parameters for  $\text{RuSr}_2(\text{EuCe})\text{Cu}_2\text{O}_z$  samples before and after  $\text{N}_2$  treatment. The space group used is  $I4/mmm$  and the atom positions are  $\text{Ru}(0,0,0)$ ,  $\text{Sr}(1/2,1/2,z)$ ,  $\text{Eu/Ce}(1/2,1/2,z)$ ,  $\text{Cu}(0,0,z)$ ,  $\text{O}(1)(x,1/2,0)$ ,  $\text{O}(2)(0,0,z)$ ,  $\text{O}(3)(0,1/2,z)$  and  $\text{O}(4)(0,1/2,1/4)$ .

	$\text{RuSr}_2(\text{EuCe})\text{Cu}_2\text{O}_z$	
	as-prepared	$\text{N}_2$ -treated
$R_{wp}(\%)/R_p(\%)$	7.62/5.65	7.93/6.18
$a(\text{\AA})$	3.8533(9)	3.8522(12)
$c(\text{\AA})$	28.6156(67)	28.5996(88)
$V(\text{\AA}^3)$	424.89(17)	424.39(22)
Sr/Ba/R(1) z	0.07772(13)	0.07766(15)
R/Ce z	0.20472(8)	0.20458(10)
Cu z	0.14245(19)	0.14280(23)
O(1) x	0.1521(61)	0.2579(71)
O(2) z	0.07348(67)	0.06848(92)
O(3) z	0.14630(66)	0.14257(84)
Rotation angle( $^\circ$ ) of $\text{RuO}_6$	16.9(6)	27.9(6)

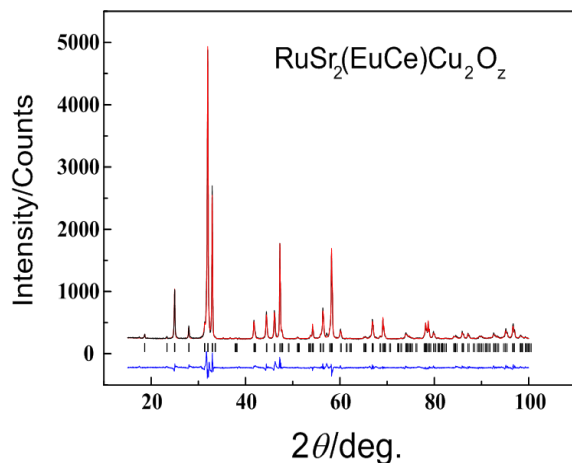


Fig. 4. X-ray diffraction data and Rietveld refinement pattern for as-prepared  $\text{RuSr}_2(\text{EuCe})\text{Cu}_2\text{O}_z$  sample. The position of the Bragg reflections are shown by the small vertical lines below the pattern. The lines at the bottom indicate the intensity difference between the experimental and the refined pattern.

Rietveld fit 결과를 보여준다. 그림의 맨 아랫쪽에 나타나 있는 선은 측정값과 계산값의 차이를 나타내는 선으로서 회절선을 관측한 전체 영역에서 fitting이 비교적 잘 되었음을 보여준다. 측정값과 계산값의 일치 정도를 나타내는  $R_{wp}$ (weighted pattern  $R$ -factor) 값과  $R_p$ (pattern  $R$ -factor) 값이 Table 1에 나타나 있으며, 이들  $R$  인자 값들은 fit 결과가 보통 신빙성이 있다고 평가되는 8 % 이하로 양호함을 보여준다 [12]. Table 1의 결과는 O(1) 산소가 이상적 위치인  $(0,1/2,0)$ 에서  $(x,1/2,0)$ 로 이동하며, 이는  $\text{RuO}_6$  팔면체가 회전함을 나타낸다. O(2) 원자가 이상적인 위치에 있다는 것은  $\text{RuO}_6$  팔면체의 기울임(tilt)이 분석오차 내로 적음을 나타낸다.  $\text{RuO}_6$  팔면체의 회전은 Ru-1212 [13, 14] 및 Ru-1222 [11] 계의 국소구조분석 연구에서 보고되어온 결과와 일치한다. 현재 Ru-1222 계의 자기구조 특성이 명확히 규명되어 있지 않으나 Ru-1212 계의 자기구조분석 결과를 바탕으로 이들 Ru-1212 및 Ru-1222 계의 자기적 특성에서 관측되어 오고 있는 약한 강자성 특성은  $\text{RuO}_6$  팔면체의 회전 및(또는) 기울임(tilt)에 기인하는 것으로 설명되어 오고 있다 [14]. 본 연구의 결과는 시편을  $\text{N}_2$  분위기에서 열처리 할 경우 Table 1에 나타나 있는 바와 같이  $\text{RuO}_6$  팔면체의 회전각이  $16.9(6)^\circ$ 에서  $27.9(6)^\circ$ 로 크게 증가됨을 보여준다. 그러므로 이 회전각의 증가가 약한 강자성 전이온도의 증가와 직접 연관되는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 Ru-1222 계의 경우 Sr 대신 La을 치환하면 자기 전이온도가 증가하나 회전각은 감소함 [15]이 알려져 있으며,  $\text{N}_2$  분위기 열처리 후  $\text{RuO}_6$  팔면체의 회전각이 오히려 감소하는 경우도 관측되고 있다 [16]. 그러므로 회전각의 증가가 자기전이온도의 증가와 직접 관련되는 것으로 보기는 어렵다고 사료된다.

한편 Table 1의 분석 결과는  $\text{N}_2$  열처리 후  $c$  축 격자상수가 감소함을 보여준다.  $c$  축의 감소는  $\text{RuO}_2$  층간의 거리를 좁혀  $\text{RuO}_2$  층간의 상호작용을 증가시켜 강자성 전이온도를 증가시킬 수 있을 것이다. 이 상호작용과정에서  $\text{RuO}_6$  팔면체의 회전 및 기울기, 희토류 원소의 종류 및 그 조성 그리고 산소의 결함 등이 중요 역할을 할 것으로 예상되며, 이들 변수와 자기적

특성간의 관계를 규명하기 위해서는 산소 결합과 희토류 원소 그리고 자기적 질서도에 대해 보다 정밀한 정보를 제공할 수 있는 중성자 회절 데이터의 분석이 필요하다고 판단된다.

#### IV. 결론

$\text{RuSr}_2(\text{EuCe})\text{Cu}_2\text{O}_z$  시편을 고상 반응법으로 합성한 후  $\text{N}_2$  분위기 열처리를 통해 산소량을 변화시켜 자기적 특성과 구조적 특성 변화를 연구했다. 열중량 분석 실험 결과는  $650^\circ\text{C}$ 에서 2 h 동안  $\text{N}_2$  분위기로 열처리 한 후 시편의 산소량  $z$  값이 약 0.25 감소했음을 보여주었으며, 이 때 시편의 약한 강자성 전이 온도는 54.0 K에서 114.9 K로 증가됨을 관측했다. X-선 회절 데이터를 Rietveld 법으로 분석한 결과는  $\text{N}_2$  분위기 열처리 후  $c$  축 격자상수의 감소와  $\text{RuO}_6$  팔면체의 회전 각도가 증가됨을 보였다.  $\text{N}_2$  분위기로 열처리 후 관측되는 약한 강자성 질서도의 증가는  $\text{RuO}_6$  팔면체의 회전 각도 변화에만 기인하는 것으로는 설명하기 어려우나 격자상수  $c$  축의 변화와 산소 결합과는 밀접하게 연관되는 것으로 논의되었다. 본 연구의 결과는 Ru-1222 계의 초전도성을 이해하는 것과 밀접히 연관되며, 향후 원소 치환 연구를 통해 Ru-1222 계의 자기적 특성 변화가 초전도 특성에 미치는 효과를 이해하는데 매우 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2007-C00204)으로 수행되었다. 본 연구의 수행 중 배수민 군이 일부 실험에 도움을 주었으며, TG 실험 및 x-선 회절 실험은 각각 강원대학교 공동실험실습관의 장치와 한국표준과학연구원의 고분해 X-선 장치가 이용되었다. 또한 SQUID 측정은 부산대학교 및 한국기초과학지원연구원에서 수행되었다.

#### References

- [1] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi and O. Millo, "Coexistence of magnetism and superconductivity in  $\text{R}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$  (R = Eu and Gd)", *Phys. Rev. B* **55**, R3374-R3377 (1997).
- [2] 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).
- [3] I. Felner, E. Galstyan, V. P. S. Awana and E. Takayama-Muromachi, "Magnetism and superconductivity in  $\text{RuM}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (M = Eu and Y)", *Physica C* **408-410**, 161-164(2004).
- [4] I. Felner, U. Asaf and E. Galstyan, "Magneto-Superconducting phase diagram of  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ ", *Phys. Rev. B* **66**, 024503-6 (2002).
- [5] A. C. McLaughlin, J. P. Attfield, U. Asaf and I. Felner, "Chemical control of hole-doped superconductivity and magnetism in  $\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ ", *Phys. Rev. B* **68**, 014503-7 (2003).
- [6] I. Felner, U. Asaf, F. Ritter, P. W. Klamut and B. Dabrowski, "Crystal structure and the effect of oxygen on the superconductivity and weak magnetism in  $\text{RE}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (RE = Eu, Gd)", *Physica C* **364-365**, 368-372 (2001).
- [7] C. A. Cardoso, A. J. C. Lanfredi, A. J. Chiquito, F. M. Araujo-Moreira, V. P. S. Awana, H. Kishan, R. L. de Almeida and O. F. de Lima, "Magnetic and superconducting properties of  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$  samples: Dependence on the oxygen content and aging effects", *Phys. Rev. B* **71**, 134509-7 (2005).
- [8] F. Izumi and T. Ikeda, "A Rietveld-analysis program RIETAN-98 and its applications to zeolites", *Mater. Sci. Forum.* **321-324**, 198-205 (2000).
- [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] M. Matvejeff, V. P. S. Awana, L.-Y. Jang, R. S. Liu, H. Yamauchi and M. Karppinen, "Oxygen non-stoichiometry in Ru-1212 and Ru-1222 magnetosuperconductors", *Physica C* **392-396**, 87-92 (2003).
- [11] C. S. Knee, B. D. Rainford and M. T. Weller, "Crystal structure of the ferromagnetic superconductor  $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1.3}\text{Ce}_{0.7})\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$  by powder neutron diffraction", *J. Mater. Chem.* **10**, 2445-2447 (2000).
- [12] U. Rokakuho, "X-ray diffraction analysis", Ban Do publishing company, p. 320 (1993).
- [13] O. Chmaissem, J. D. Jorgensen, H. Shaked, P. Dollar and J. L. Tallon, "Crystal and magnetic structure of ferromagnetic superconducting  $\text{RuSr}_2\text{GdCuO}_8$ ", *Phys. Rev.* **B 61**, 6401-6407 (2000).
- [14] 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  $\text{RuSr}_2\text{GdCuO}_8$  and  $\text{RuSr}_2\text{EuCuO}_8$ ", *Phys. Rev.* **B 63**, 054440-5 (2001).
- [15] H. K. Lee, H. M. Park and G. V. M. Williams, "The effect of La and Sn doping on the structural and magnetic properties of  $\text{RuSr}_2\text{EuCeCu}_2\text{O}_z$ ", *Int. J. Modern Phys.* **B 19**, 353-359 (2005).
- [16] H. K. Lee and Y. I. Kim, unpublished.