

# Effect of Pr substitution on the normal-state and superconducting properties of $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{2.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_z$

Jung Rok Park<sup>a</sup>, Ho Keun Lee<sup>\*a</sup>, Dong Han Ha<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

<sup>b</sup>Korea Research Institute of Standards and Science, Taejeon 305-606, Korea

We report results of a comparative study of the normal-state and superconducting properties in the  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{2.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_z$  system with substitutions by Pr for the Gd and Ba sites. It is observed that, for both Pr-doped systems, the superconducting transition temperature( $T_c$ ) decreases almost linearly with the Pr-content, but Pr at Ba sites results in a faster  $T_c$  drop than that of Pr at Gd sites. The thermoelectric power measurements indicate that there is a strong correlation between the  $T_c$  and the room temperature value of thermoelectric power. The experimental results are discussed in connection with existing models.

*Keywords* : Pr-doped,  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{2.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_z$ ,  $T_c$  drop, thermoelectric power

## I. 서론

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y-123) 초전도체에서, Y 대신 여러 가지 희토류 금속(R)을 치환시킨 R-123 초전도체의 경우 Pr, Ce 및 Tb를 제외하고 123 구조의 세라믹 초전도체가 형성됨을 알게 되었으며 임계온도는 희토류 금속의 종류에 관계없이 약 90 K 임이 밝혀졌다[1]. R-123 초전도체의 경우 Ce 이나 Tb를 치환 시키면 단일상이 형성되지 않으나 Pr을 치환하면 단일상이 잘 형성되는 것으로 알려져 있다. 그러나 Pr-123의 경우 다른 R-123 초전도체와 매우 유사한 구조적 특성을 보이지만 초전도체가 되지 않으며 17 K 이하에서 반 강자성 절연체가 되는 것으로 알려져 있다. 특히  $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 의 구성의 시편을 만들면  $x$ 가 증가할수록 임계온도( $T_c$ )가 감소하여 약 0.55( $x_c$ ) 이상이 되면 초전도체가 되지 않는다[2]. 그런데 이 임계 몰 비  $x_c$ 는 R-123 초전도체의 희토류 원소 R의 이온크

기가 작을수록 크게 나타나는데 이를 이온크기 효과(ion size effect)라고 부른다[3]. 이러한 실험 결과를 설명하기 위한 여러 가지 기구(mechanism)가 제안되었다[4]. 즉, 첫째는 홀 채움(hole filling) 기구로서 Pr이 +3가 이상의 전자 수를 가져 Pr 치환량이 증가될수록  $\text{CuO}_2$ 면의 홀 수를 줄이기 때문에  $T_c$ 가 감소하게 된다는 것이다. 둘째는 자기 쌍 깨짐(magnetic pair-breaking) 모형으로서, Pr의 4f 모멘트가  $\text{CuO}_2$ 면의 홀 스핀과 상호 작용하여 초전도 전자쌍이 깨어지기 때문에  $T_c$ 가 감소한다는 것이다. 셋째는 홀 채움(hole filling) 과 자기 쌍 깨짐 효과가 동시에 나타난다는 것이다. 넷째는 홀 국재화(hole localization) 모형으로써 Pr의 4f 상태와 O 2p 상태의 혼합(hybridization) 효과로 홀이 국재화 된다는 것이다. 한편 Blackstead[5] 등은 Pr-123에서 초전도 특성이 나타나지 않는 것은 Pr이 Ba 자리에 일부 들어가기 때문이라는 모형을 제시하였다. 그 후 Ba 자리에 Pr을 도핑한 효과에 대한 여러 연구가 시도되었으며 그 결과  $\text{R}(\text{Ba}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_3\text{O}_z$  구성에서 Pr이 몰 비

\*E-mail: hklee221@kangwon.ac.kr

로 30 %까지 들어가더라도 단일상이 형성되며 초전도 특성이 관측된다는 여러 보고가 있다 [6]. 그러나 Pr 이 Ba 자리에 치환되면 다른 +3 가의 희토류 원소(예를 들면 La)가 치환되었을 때와 같은 효과를 미치는지 또는 R 자리에 치환되었을 때처럼 혼합 효과를 나타내는지 등에 대해서는 아직 명확히 밝혀져 있지 않다. 그리하여 본 연구에서는  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  및  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  구성의 시편을 만들어 비저항 및 열기전력 특성을 조사 비교하였다. 시편에서 Al 을 일부 치환한 것은 Pr 이 치환되지 않은 상태에서 Al 이 치환되면 시편이 홀 부족(under-doping)상태가 되어 치환량에 따른 홀 효과를 보다 민감하게 감지할 수 있을 것으로 예상되기 때문이다.

## II. 실험방법

시편은 99.9 % 이상의 순도를 갖는  $Gd_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $CuO$ ,  $Al_2O_3$  분말을  $(Gd_xPr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  ( $x=0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 와  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  ( $x=0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ )의 조성비로 섞어 930 °C 산소분위기에서 24 시간동안 하소하였다. 하소한 분말을 분쇄하고 약 3 ton/cm<sup>2</sup>으로 성형한 후 산소분위기 940 °C에서 24시간 소결하였다. 소결 후에는 400 °C 산소분위기에서 다섯 시간 열처리 후 상온까지 서서히 냉각시켰다. 각각의 시편에 대한 X-선 회절실험(XRD)을 CuK $\alpha$  선(1.54056 Å)을 이용하여 2  $\theta$  를 10~60 ° 범위에서 0.02 ° 씩 변화 시키면서 측정하였다. 15 ~ 300 K 온도범위에서 비저항을 측정하고 30 ~ 300 K 온도 영역에서 열기전력을 측정하였다. 비저항은 일반적인 DC 4단자 접점법을 이용하였으며 이 때 시편에 흐른 전류는 5 mA였다. 열기전력은 미분법으로 측정하였다. 두 쌍의 T형 열전대를 시편 양단에 접촉하여 두 접점의 평균온도를 시편의 온도로 설정하였다. 두 T형 열전대의 구리 단자간의 열기전력 값은 나노전압계(Keithley 182)를 이용해 측정되는 열기전력 값에서 최종적으로 구리의 절대 열기전력 값을 빼주어 보정하였다. 측정 시 시편 양단의 온도차는 약 2 K정도를 유지하였다.

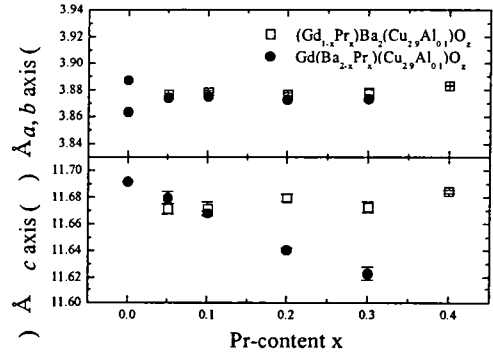


그림 1. Lattice parameters of  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  and  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  samples.

## III. 결과 및 토의

합성된 모든 시편들의 X-선 측정결과는 거의 단일상인 것으로 분석되었으며 사방구조(orthorhombic) 혹은 정방구조(tetragonal)로 밀러 지수 매김 할 수 있었다.

X-선 회절 데이터로부터 계산된 Pr 치환량  $x$ 에 따른 격자상수의 변화는 그림 1에 나타나 있다. Gd-123 시편의 Cu 자리에 Al이 치환된  $GdBa_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  시편은 Al 치환으로 a, b 축의 길이가 거의 비슷해졌으나 사방구조를 보여주었다. 그러나 Pr을 Gd 자리에 치환한  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  구성의 시편에서 Pr을 몰비로 0.05 이상 치환하면 사방구조에서 정방구조로 바뀌었으며, Pr을 Ba 자리에 치환한  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  구성의 시편에서도 유사하게 정방구조로 변화됨이 관측되었다. Pr이 치환되어 정방구조인 상태에서는 조사된 시편의 a 축의 길이는 Pr의 치환량에 관계없이 거의 일정한 것으로 나타났다. 그러나 c 축의 길이는 Pr을 Ba 자리에 치환하면 선형적으로 감소하게 되며 Pr을 Gd 자리에 치환한 경우는 Pr의 치환량이 0.05일 때 약간 감소하고 그 이후 거의 일정하나 약간 증가하는 경향을 보여주었다. 이 결과는 Pr의 이온 반경(1.13 Å)이 Ba의 이온반경(1.42 Å)보다 작고 Gd의 이온반경(1.05 Å)보다는 약간 크다는 점을 고려할 때

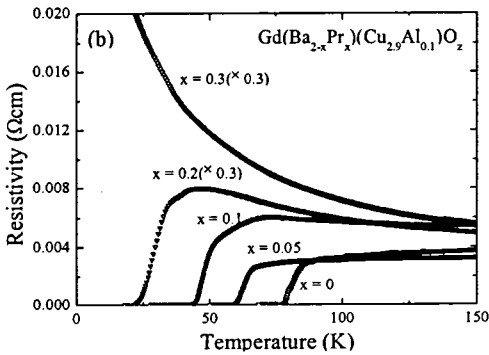
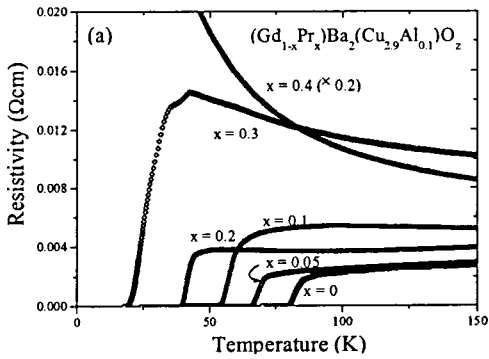


그림 2. Temperature dependence of electrical resistivity for (a)  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  and (b)  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  samples.

예상되는 결과이며 Pr이 구성비에 따라 Gd 및 Ba 자리에 각각 잘 고용됨을 시사한다.

그림 2의 (a)와 (b)는 각각  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  와  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  구성의 시편에 대한 비저항 측정 결과이다. Pr 을 Gd 자리에 치환한  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  시편의 경우 Pr 치환량(x)이 증가할수록 임계 온도가 감소하며  $x \leq 0.3$ 에서는 초전도성이 관측된다. 그러나  $x \geq 0.4$ 에서는 15 K 이상에서 초전도성이 관측되지 않았으며, 비저항은 반도체적인 특성을 보였다. 한편 Ba 자리에 Pr 을 치환한  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  시편의 경우에도 Pr 치환량(x)이 증가할수록 임계온도가 감소하였으며 이 경우에는  $x \leq 0.2$ 에서 초전도성이 관측되어지나  $x \geq 0.3$ 에서는 반도체적인

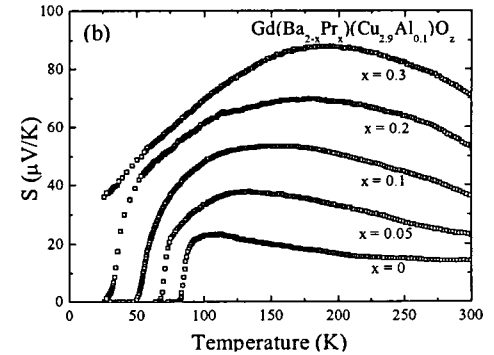
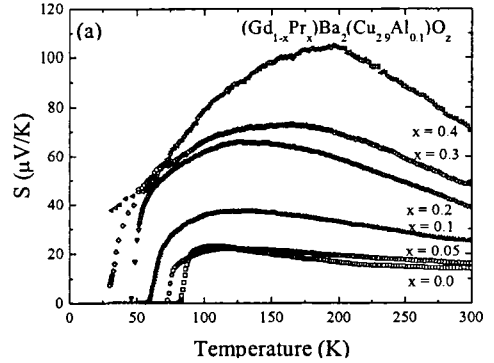


그림 3. Temperature dependence of thermoelectric power for (a)  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  and (b)  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  samples.

특성을 보인다.

그림 3의 (a)와 (b)는 각각  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  와  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  구성의 시편에 대한 열기전력 측정 결과이다. 실험의 결과 Pr 치환량이 증가할수록 비저항 측정 결과에서와 같이 임계온도가 감소함이 관측되었으며 열기전력,  $S(T) = 0$ 로부터 결정되는 임계온도는 비저항 측정 결과와 약 2 K 이내에서 일치하였다. Pr 이 치환되지 않은  $GdBa_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  시편의 열기전력 값은 300 K 에서 약  $15 \mu V/K$ 로 나타나는데 온도가 감소함에 따라 거의 선형적으로 증가하다가  $T_c$  근처에서 급격히 감소함을 보여준다. 그런데, Pr 치환량이 0.1 이상이 되면 열기전력 곡선은 위로 볼록한 형태가 되며 열기전력 값이 최고가 되

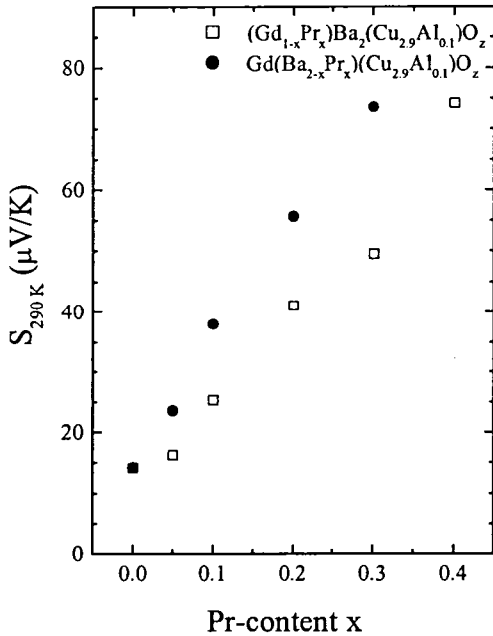


그림 4. Thermoelectric power at  $T=290 K$  as a function of Pr content in  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  and  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  samples.

는 온도는 Pr 치환량이 증가될수록 높아짐을 알 수 있다. 특히 Pr을 Gd 자리에 치환한 경우(그림 3-(a))나 또는 Ba 자리에 치환한 경우(그림 3-(b)) Pr 치환량이 증가될수록 상온(290 K)의 열기전력( $S_{290 K}$ ) 값이 증가함을 보여주며 그림 4에는 Pr 치환량(x)과  $S_{290 K}$ 의 상관관계가 요약되어있다. 이 때 Pr 치환량이 증가할수록 열기전력 값은 Pr 치환 자리에 관계없이 거의 선형적으로 증가하는 경향을 보여주며 Ba 자리에 치환한 경우가 Gd 자리에 치환했을 때 보다도 열기전력 값이 크게 관측되었다.

그림 5에는 그림 2의 (a)와 (b)로부터 구한 Pr 치환량에 따른 임계온도의 변화를 요약한 결과가 나타나있다. 임계온도의 변화는 Pr을 치환 시키지 않은 시편을 기준으로 하여 규격화하였으며 비교하기 위해 이미 발표된  $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_z$  과  $Y(Ba_{2-x}Pr_x)Cu_3O_z$ [7] 시편들 그

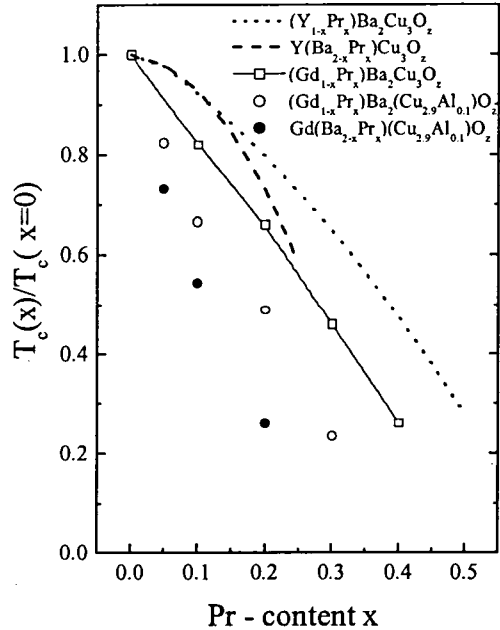


그림 5. Superconducting transition temperature of  $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_z$ ,  $Y(Ba_{2-x}Pr_x)Cu_3O_z$ ,  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_z$ ,  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  and  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  samples.

리고  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_z$ [8] 시편들의 임계온도 변화도 함께 표시하였다. 본 연구에서 연구된  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  및  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  구성의 시편에서는 임계온도가 Pr 치환량에 따라 거의 선형적으로 감소하며 특히, Pr을 Ba 자리에 치환했을 때가 Pr을 Gd 자리에 치환했을 때 보다도  $T_c$  감소가 크게 나타남을 보여주고 있다. 이 결과는  $GdBa_2Cu_3O_z$  계에서는 임계온도가 Pr 치환량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 결과와 매우 유사하다. 이와 대조적으로  $YBa_2Cu_3O_z$  구성에 Pr을 치환한 경우는 임계온도가 Pr 치환량(x)이 증가함에 따라 포물선 모양으로 감소함을 보여준다.

그림 6에는  $S_{290 K}$ 의 열기전력 값을 이용하여 Tallon[9] 등에 의해 제시된 경험식을 이용하여 계산된 홀 농도와 임계온도와의 관계를

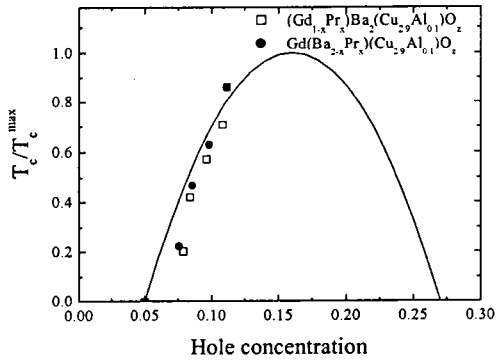


그림 6. Normalized  $T_c$  as a function of hole concentration for  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  and  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  samples

보여준다. 그림에 나타나있는 2 차 곡선은

$$\frac{T_c}{T_c^{\max}} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad (1)$$

관계식을 이용해 그린 것이며 여기서 최고 임계온도( $T_c^{\max}$ )는  $GdBa_2Cu_3O_z$ 에서 측정된 임계온도( $T_c^{\max} = 92.5$  K)를 이용하였다. 그림의 결과는 Pr 치환에 따른 임계온도의 변화는 치환되는 자리에 관계없이 모두 홀 채우기 또는 홀 국재화에 의해 이동 홀(mobile hole) 농도의 변화에 기인함을 시사한다.

Pr 치환으로 임계온도가 감소하는 요인으로 Pr 이 +3 가 이상의 전자가를 갖는다는 점이 검토되어왔다. 그러나 Kao[8] 등은 그림 5에서 언급된  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_z$  구성의 시편을 만들어 Pr 치환에 따른 홀 농도 및 산소량 변화를 조사하였다. 그 결과 Pr 치환에 따라 산소량의 변화는 거의 없으며( $6.90 \pm 0.01$ ) 총 홀 농도(이동 홀 및 국재화된 홀)도 일정함을 관측했다. 그리하여 그들은 Pr 이 +3 가의 상태로 있으며 홀 채움으로 홀 농도가 감소하는 것이 아니라 혼합 효과에 의해 Pr 이 홀을 움직이지 못하게 하는 홀 국재화 역할을 한다고 주장했다. 그런데 R-123 구조에서 Ba 자리와  $CuO_2$  면간의 거리( $\sim 2.1$  Å)는 R 자리와  $CuO_2$  면간의 거리( $\sim 1.6$  Å)보다 훨씬 길기 때문에 Pr 을 Ba 자리에 치환했을 때가 R 자리에 치환했을 때 보다 혼합 효과가 상대적으로 작을 것으로 예상된다. 그런데 그림 5에 나타나있는 본 연구의 결과는

Pr 이 Ba 자리에 치환되었을 때가 Gd 자리에 치환되었을 때 보다 임계온도 감소 효과가 크게 나타남을 보여준다. 따라서 Pr 이 Ba 자리에 치환되어  $T_c$ 가 상대적으로 크게 감소하는 결과는 혼합 효과 보다는 다른 요인이 크게 작용하고 있는 것으로 보아야 하며 이 경우 +2 가의 Ba 자리에 +3 가의 Pr 이 치환되어 홀 채움 효과가 더 크게 작용하는 것으로 사료된다.

한편 Tang 과 Gao[7]는 그림 5에 표시된  $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_z$  과  $Y(Ba_{2-x}Pr_x)Cu_3O_z$  구성의 시편에 대해 연구하여 임계온도  $T_c$ 와 Pr 치환량  $x$  사이에 각각  $T_c = 92.3 - 105.9x^2 - 81.7x$  및  $T_c = 90 - 567.7x^2 - 7.52x$ 의 관계식을 보고했다. 이로 부터 그들은 Pr을 Y 자리에 치환하면 홀 채움과 자기 쌍 깨짐 효과에 의해  $T_c$ 가 감소하며 Pr을 Ba 자리에 치환한 경우에는 자기 쌍 깨짐에 대응하는  $x$  항이 홀 채움에 대응하는  $x^2$  항에 비해 매우 작아 홀 채움 효과에 의해  $T_c$ 가 감소한다고 주장했다. 그런데 그림 5에 나타나 있는 바와 같이  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_z$ [8]의 경우나 본 연구에서 수행된  $(Gd_{1-x}Pr_x)Ba_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$  및  $Gd(Ba_{2-x}Pr_x)(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$ 의 경우  $T_c$ 가 Pr 치환량  $x$ 에 따라 거의 선형적으로 감소하므로 그들의 논의에 따르면 자기 쌍 깨짐 효과가  $T_c$  감소에 주된 영향을 주는 것으로 간주해야 한다. 그러나 이러한 논의는 Pr의 역할이 Y-123의 Y 자리에 치환되느냐 또는 같은 구조의 Gd-123의 Gd 자리에 치환되느냐에 따라 근본적으로 달라져야 하는 모순이 생긴다. 그러므로 Pr 치환량  $x$ 에 따라  $T_c$ 가 선형적으로 감소하는 것만으로 Pr 치환에 따른  $T_c$  감소 요인이 자기 쌍 깨짐 효과라고 단정하는 것은 어렵다고 판단된다. 최근 Kramer[10] 등은  $Nd_{1.05}(Ba_{1-x}Pr_x)_{1.95}Cu_3O_{7.6}$  구성의 시편에 대한 연구를 통해 Pr을 Ba 자리에 치환하면  $T_c$ 가 Pr 치환량  $x$ 에 대해 선형적으로 감소하며 그 효과는 Ba 자리에 +3 가의 다른 희토류 원소가 치환된 효과와 같다는 것을 보고했다. 또한 Ha[6]는 Y-123에서 Ba 자리에 Pr을 치환한 효과는 La을 치환했을 때와 매우 유사함을 보고했다. 따라서 Ba 자리에 Pr이 치환되어  $T_c$ 가 감소하는 것은 자기 쌍 깨짐 효과로 설명하기는 어려운 것으로 보인다. 그러므로 본 연구의 결과는 Pr이 R-123에서 Ba 자리에 치환되었을 때와 R 자리에

치환되었을 때의 효과가 다르게 나타나는 것을 보여주며 Ba 자리에 치환되었을 때가 R 자리에 치환되었을 때 보다도 임계온도의 변화가 크게 나타나는 것은 주로 홀 채움 효과에 기인하는 것으로 판단하고 있다. 앞으로 Ba 자리에 La 및 Sr 등의 원소를 치환하여 임계온도 변화를 조사하게 되면 Pr의 역할에 대해 보다 많은 정보를 얻을 수 있을 것으로 생각하고 계속적인 연구가 진행중이다.

#### IV. 결론

본 연구에서는  $GdBa_2(Cu_{2.9}Al_{0.1})O_z$ 의 구성에서 Pr을 Gd 자리와 Ba 자리에 각각 치환하여 임계온도의 변화와 열기전력의 변화를 비교 분석하였다. Pr 치환량이 증가함에 따른  $T_c$ 의 변화는 Pr을 Ba 자리에 치환하였을 때가 같은 양을 Gd 자리에 치환되었을 때 보다 크게 감소하였다. 각 시편의  $T_c$ 는 290 K의 열기전력 값을 이용하여 계산된 홀 농도와 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다. R-123 초전도체의 R 자리와 Ba 자리에 Pr을 치환했을 때  $T_c$ 가 감소하는 원인은 서로 다른 것으로 분석되었다. 즉, Pr을 R 자리에 치환했을 때는 홀 국재화로 인해  $T_c$ 가 감소하고 Pr을 Ba 자리에 치환했을 때는 주로 홀 채움 효과로  $T_c$ 가 감소하는 것으로 해석되었다.

#### 참고문헌

[1] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Hung, J. Bechtold, K. Forster, and C. W. Chu, "Superconductivity above 90 K in the Square-Planar Compound System  $ABa_2Cu_3O_{6+x}$  with  $A=Y, La, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, \text{ and } Lu$ ," Phys. Rev. Lett **58**, 1891-1893 (1987).

[2] L. Soderholm, K. Zhang, D. G. Hinks, M. A. Beno, J. D. Jorgensen, C. U. Segre and Ivan Schuller, "Incorporation of Pr in  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ : electric effects on superconductivity," Nature **328**, 604-605 (1987).

[3] Yunhui Xu and Weiyan Guan "Demagnetization of Pr ion in  $(R_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_{7-y}$  systems ( $R=Yb, Er, Y, Dy, Gd, Eu, Sm \text{ and } Nd$ )," Phys. Lett. **A163**, 104-108 (1992).

[4] V. E. Gasumyants, M. V. Elizarova and R. Suryanarayanan, "Effect of praseodymium on the normal-state and superconducting properties of  $RBa_2Cu_3O_y$ ; A comparative study of the role of the Pr ion on R and Ba sites," Phys. Rev. **B61**, 12404-12411 (2000).

[5] H. A. Blackstead, D. B. Chrisey, J. D. Dow, J. S. Horwitz, A. E. Klunzinger and D. B. Pulling, "Superconductivity in  $PrBa_2Cu_3O_7$ ," Phys. Lett. **A207**, 109-112, (1995).

[6] Dong Han Ha, "Effects of the Ba-site dopants on the superconductivity of the RBCO system," Physica **C302**, 299-303 (1998).

[7] W. H. Tang and J. Gao, "Comparison of  $T_c$ -depression of Pr at Y- and Ba-sites in  $YBa_2Cu_3O_y$ ," Physica **C315**, 59-65 (1999).

[8] H. -C. I. Kao, F. C. Yu and W. Guan, "Hole localization in Pr-doped  $RBa_2Cu_3O_{7-y}$  systems," Physica **C292**, 53-58 (1997).

[9] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman and J. D. Jorgensen, "Generic superconducting phase behavior in high- $T_c$  cuprates:  $T_c$  variation with hole concentration in  $YBa_2Cu_3O_{7.6}$ ," Phys. Rev. **B51**, 12911-12914 (1995).

[10] M. J. Kramer, K. W. Dennis, D. Falzgraf, R. W. McCallum, S. K. Malik and W. B. Yelon, "Suppression of superconductivity in the  $R(Ba_{1-z}R_z)_2Cu_3O_{7+\delta}$  ( $R=Pr, Nd$ ) system," Phys. Rev. **B56**, 5512-5517 (1997).