

수소재액화를 위한 자기냉매용 HoN 나노분말 합성 및 자기열량효과 연구

김동수^{1†} · 안종빈^{1,2} · 장세훈¹ · 정국채¹ · 김종우¹ · 최철진¹

¹재료연구소 분말/세라믹 연구본부, ²부산대학교 재료공학과

Study on the Synthesis of HoN Nanoparticles and Magnetocaloric Effect as Magnetic Refrigerant for Hydrogen Re-Liquefaction

DONGSOO KIM^{1†}, JONGBIN AHN^{1,2}, SEHOON JANG¹, KOOKCHAE CHUNG¹, JONGWOO KIM¹, CHULJIN CHOI¹

¹Powder & Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon, Gyeongsangnam-do, Republic of Korea.

²Pusan National University, Department of Materials Science and Engineering, Busan, Republic of Korea

Abstract >> Rare-earth (RE) nitrides can be used as magnetocaloric materials in low temperature. They exhibit ferromagnetism and have Curie temperature in the region from 6 to 70 K. In this study, Holmium nitride (HoN) nano particles were prepared through plasma arc discharge technique and their magnetocaloric properties were studied. Nitrogen gas (N₂) was employed as an active element for arc discharge between two electrodes maintained at a constant current. Also, it played an important role not only as a reducing agent but also as an inevitable source of excited nitrogen molecules and nitrogen ions for the formation of HoN phase. Partial pressure of N₂ was systematically varied from 0 to 28,000 Pa in order to obtain single phase of HoN with minimal impurities. Magnetic entropy change (ΔS_m) was calculated with data set measured by PPMS (Physical Property Measurement System). The as-synthesized HoN particles have shown a magnetic entropy change (ΔS_m) of 27.5 J/kgK in applied field of 50,000 Oe at 14.2 K thereby demonstrating its ability to be applied as an effective magnetic refrigerant towards the re-liquefaction of hydrogen.

Key words : Holmium Nitride(홀뮴나이트라이드), Plasma arc discharge(플라즈마아크방전), Magnetocaloric effect(자기열량효과), Liquefaction of hydrogen(수소액화), Magnetic cooling(자기냉각)

1. 서 론

최근 에너지 자원의 수요가 급증함에 따라 부존자원의 고갈에 대한 위기감과 함께 과도한 CO₂발생으로 인해 환경문제가 범지구적으로 대두되고 있는 상

황이다. 이에 따라, CO₂를 발생시키지 않는 녹색 에너지 기술과 투입된 에너지의 효율을 증대시키는 것에 대한 연구가 경제적, 환경적 측면에서 중요한 이슈로 부각되고 있다.

지구 대기오염의 주범인 화석연료의 대체 에너지로서 주목 받고 있는 친환경에너지원 중의 하나가 바로 수소에너지로서, 우리나라에서는 수소경제를 실현하기 위해 2040년까지 최종 소비에너지 중 수소

[†]Corresponding author : dskim@kims.re.kr

[접수일 : 2014.09.24 수정일 : 2014.11.17 게재확정일 : 2014.12.31]

Copyright © 2014 KHNES

에너지의 비중을 15%로 높이고자 하는 계획을 수립하였다. 이러한 계획에 가장 큰 걸림돌로 작용하고 있는 요인들 중의 하나가 바로 수소의 저장과 운송이다. 수소는 가벼운 기체로서 고압으로 압축하거나 액화시켜 저장, 운송 그리고 사용해야 하므로, 수소 에너지 비용에서 수소의 저장과 수송비용이 상당부분을 차지하고 있다.

수소의 저장과 운송 방법으로는 수소에 압력을 가해 고압기체 형태로 저장, 운송하는 방법과 기체 수소를 액체로 액화시켜 초저온 액체상태로 취급하는 방법으로 크게 나눌 수 있는데, 액화방식의 경우 고압 수소가스에 비해 2.8배 정도 높은 에너지를 가지고 있으며 보다 효율적인 저장 및 운송이 가능해 국내실정에 잘 부합하는 방식으로 평가되고 있다. 그러나, 수소기체의 액화 공정에 추가적인 에너지가 소요되고 무엇보다 극저온 액체상태로 저장하는 과정에서 에너지 손실이 크다는 것이 가장 큰 문제로 지적되고 있다.

수소에너지 손실 과정을 분류해 보면 첫째, 액화수소의 저장탱크에 수소의 충전과 추출 시 충전관과 배출관에서 외부로부터의 열 유입에 따른 기화손실이 있으며, 둘째, 수소가 수소저장용기의 벽을 쉽게 투과함에 따른 손실이 있다. 전자의 경우, 극저온 증발억제 및 재액화 기술개발을 통해 에너지 증발 손실률을 줄이는 것이 필요하며, 후자의 경우는 초 단열 기술, 수소투과차단 기술 등의 기술개발이 필요하다.

본 연구에서는 자성재료의 자기열량 효과(magnetocaloric effect)를 이용하여 냉각효과를 발현하는 재료를 개발하여 수소에너지 손실을 줄일 수 있는 방안을 모색해보고자 하였다. 자기냉각(magnetic cooling, magnetic refrigeration)이란 자기열량효과를 이용한 냉각기술로써, 단열상태에서 자기열량 재료에 자기장을 인가하여 자화될 때 발생하는 자기 엔트로피(magnetic entropy, S_M)의 변화가 단열상태에서 재료

의 온도변화(ΔT_{ad})를 수반하는 현상을 반복함으로써 시스템의 온도를 조절하는 방식이다. 이 현상을 바탕으로, 액화수소 용기 내에서 발생하는 수소의 기화손실을 자기냉동기술을 이용하여 효과적으로 줄이는 기술을 개발하고자 하였다^{1,2}. 즉, 기화되는 수소를 자기냉동으로 재액화하여 수소 증발에 의한 에너지 손실을 최소화하는 기술을 개발하는 것으로, 이로써 수소에너지의 경제적 이용에 크게 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

많은 연구자들이 희토류 금속계³, 허슬러 합금계^{4,6} 및 페로브스카이트 구조 망간네이트 합금^{3,7-9}을 이용하여 실온영역에서 자기열량 특성을 높이기 위해 많은 연구를 하고 있으며, 희토류 합금계 및 질화물 등의 화합물들은 수소저장용 자기냉각소재로 연구되고 있다^{1,2}.

저온용 자기열량소재들 중 희토류계 질화물은 다른 금속간화합물들보다 열역학적으로 안정하고, 극저온(6K - 70K) 영역의 천이온도를 가지고 있으며², 수소와의 직접 접촉에도 정상적으로 자기적 특성을 나타내는 것으로 알려져 있어 수소저장용 자기냉각소재로 적합함을 알 수 있다¹⁰⁻¹². 그 중에서도 홀뮴 나이트라이드(HoN)는 다른 희토류계 질화물보다 큰 자기모멘트를 가지고 있으며, 수소기체가 액화되는 20K 부근의 큐리온도(Curie temperature, T_c)를 보유하고 있는데다 자기엔트로피 값이 $196\text{kJ}/\text{km}^3$ 에 이르는 것으로 알려져 있다³. 하지만, 수소저장용 자기열량소재로서의 희토류계 질화물 제조기술 연구는 매우 미흡한 상황으로 일본의 대학 및 연구소에서 일부 체계적인 연구가 진행된 바가 있다^{1,2,13-15}. 일본 오사카대학 및 국립재료연구소에서 Tb, Ho, Er을 대상으로 탄소열환원법(carbothermal reduction)을 활용하여 질화물을 합성하였고, 벌크소재인 DyNi_2 , Er_3Ni 와 비교하여 더 우수한 자기냉각효과를 나타낸다고 보고한 사례가 있으며, 특히 HoN의 경우, 전이온도 18K에서 5T(Tesla)의 자장을 인가하였을 때, ΔS_M

이 $28.2\text{J/kg}\cdot\text{K}$ 를 나타내었다²⁾. 동일 소재인 HoN에 대한 합성 및 자기열량효과에 대한 유사연구사례가 없어 기술수준을 비교할 수 없는 실정이나, 20K 부근의 전이온도를 갖는 타 상용소재들에 비하여 동등 이상의 특성을 나타내고 있어 수소 재액화를 위한 단열자기냉각기 적용시 높은 효율을 나타낼 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 기상법의 일종으로 아크플라즈마를 이용하여 불활성 가스분위기와 다양한 공정변수에 따른 HoN 나노분말의 합성 및 자기열량 특성 평가를 수행하였다.

2. 실험

본 실험에서는 양극 구리 도가니와 음극 텅스텐 전극봉을 사용하였으며, 양극에 전류를 가하면서 극간거리를 조절하여 아크 방전을 실시하였다¹⁶⁾. 본 연구실에서 활용하고 있는 플라즈마 아크방전 공정장비의 모식도는 Fig. 1과 같다. 구리도가니에 홀륨(Ho) 그레놀을 넣고 양극으로 설정하며, 음극 텅스텐 전극봉에서 직접 아크를 집중 방사하는 방식을 이용하였다. 홀륨 원소는 산화성이 매우 높기 때문에 우선 챔버 내부를 10^2 torr 까지 배기한 다음 아르곤 가스를 충전하는 퍼징 과정을 2차례 수행하였다. 그리고, 아르곤 가스와 질소 가스를 다양한 비율로 혼합충진 이후 플라즈마를 형성시켰다. 아르곤 가스와 질소가스를 일정 분압비율로 충전한 후 음극 텅스텐 전극봉과 홀륨 그레놀이 위치한 양극 구리도가니 사이에 200 - 220A의 전류를 흘려주고, 극간 전압을 적절하게 유지시킴으로써 아크플라즈마를 발생시킬 수 있었으며, 상부 텅스텐 전극봉을 전후, 좌우로 이동해가면서 시료를 균일하게 가열하여 홀륨 용탕을 형성하였다. 아크플라즈마 형성 후 홀륨 증기가 발생하였으며, 증발된 홀륨과 질소간의 가스상 반응을 통해 HoN이 형성된 후 냉각수가 흐르는 챔버 내부벽면에

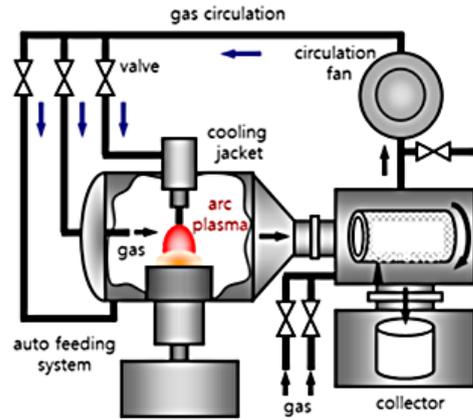


Fig. 1 Schematic diagram of the plasma arc discharge system

서 급냉되는 과정을 통해서 나노상 분말로 형성됨을 예측할 수 있었다.

생성된 분말은 혼합가스인 Ar-N₂ 분위기하에서 2시간 정치 후 수거하였다. 수거된 분말의 결정구조는 X-ray diffractometer(XRD, D/Max-2500, Rigaku)를 사용하여 분석하였고, 분말의 평균 입도와 형상은 transmission electron microscope(TEM, 2100F, Jeol)로 관찰하였다. 그리고, 분말의 자기적 특성은 PPMS (Physical Property Measurement System, model 6000, Quantum Design)를 이용하여 외부자장을 50,000Oe 부터 0Oe 까지 변화시켜가면서 다양한 온도에서 자화값을 측정하였고, 이 때 온도는 6K부터 60K까지 변화시켰다. 각각의 온도에서 얻어진 자화 측정치들은 일련의 과정을 통해 자기엔트로피 변화로 계산되었고, 이 수치로 자기열량효과를 예측하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질소분압에 의한 결정구조 비교

가스상 반응을 통한 HoN 합성에 있어서 질소의 역할이 매우 중요할 것으로 사료되어 아르곤 가스를 기반으로 하여 질소의 분압을 조절하여 보았다. 아르

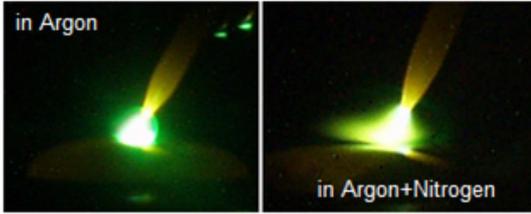


Fig. 2 Photographs of the arc discharge with gas atmosphere

곤 가스는 극간의 전자 흐름을 원활하게 하여 플라즈마의 안정성에 기여하므로, 아크멜팅 시에 주로 사용하는 분위기 가스이다. 따라서, 아르곤 가스를 기반으로 질소의 분압을 점차적으로 증가시켜가면서 일정시간 반응을 시킨 후 합성된 분말을 수거하여 비교하였다. Fig. 2에 아르곤 분위기와 질소가 첨가된 분위기 하에서 형성된 아크 플라즈마의 형상을 나타내었다. 질소가 첨가되면 플라즈마의 퍼짐 현상이 나타나는 것을 볼 수 있고, 원소재인 Ho 표면에서 격렬한 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 아르곤 분위기에서는 원소재가 용융되는 모습을 보이지만, 매우 적은 양의 분말이 생성되었다.

아르곤:질소 분압비를 100:0, 70:30, 50:50, 30:70, 0:100까지 변화시켜가면서 실험을 진행하였으며, 질소 100% 분위기에서는 플라즈마가 초기에 형성되기는 하였으나, 플라즈마 안정성의 저하로 실험을 진행하지 못하였다. 합성 조건 중에서 아르곤 분위기, Ar:N₂가 70:30, 50:50 그리고 30:70인 네 가지 경우에 대하여 X-선 회절패턴을 분석한 결과, 아르곤 분위기에서도 HoN이 합성되었지만, Fig. 3에 보이는 바와 같이 불순물인 Ho₂O₃의 함량을 무시할 수 없었다. 즉, 저진공하에서 반응챔버 내에 혼입되어 있는 공기 중의 질소와도 반응이 쉽게 일어나 HoN이 합성되기는 하지만, 주반응으로는 볼 수 없으며 더욱이 수율 또한 매우 적음을 알 수 있었다. 질소가스 분율을 50%까지 증가시킨 경우, 불순물인 Ho₂O₃이 매우 적게 나타났으며, 70%로 증가시켰을 때 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 HoN의 전형적인 패턴을 보였다. 위

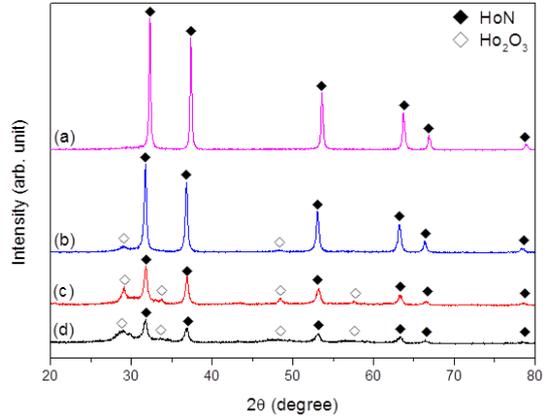


Fig. 3 XRD pattern of HoN nanopowder synthesized under different gas atmospheres ; (a) Ar:N₂ = 30:70, (b) Ar:N₂ = 50:50, (c) Ar:N₂ = 70:30 and (d) Ar:N₂ = 100:0

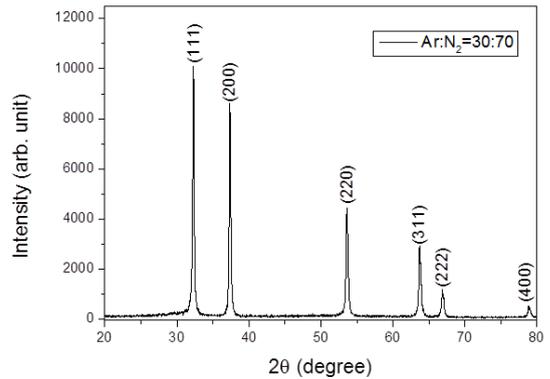


Fig. 4 XRD pattern of HoN nanopowder synthesized under mixed gas (Ar:N₂ = 30:70) atmosphere

결과로 미루어 가스상 반응에 의한 HoN 합성은 챔버내의 여기된 질소분자와 질소이온이 아크 플라즈마를 발생시킴과 동시에 Ho 금속 증기와 반응하여 HoN 나노분말 상으로 합성하는데 크게 기여함을 예상할 수 있다^{17,18}. 본 실험에서는 플라즈마 아크방전 (Plasma Arc Discharge : PAD) 공정 중 챔버 내 가스 분위기를 조절함으로써 HoN 나노분말 합성이 가능하였고, 챔버내 질소 가스 분압을 증가시킴에 따라 불순물인 Ho₂O₃의 양을 줄일 수가 있었으며, Ar:N₂의 분압비가 30:70의 분위기에서 고순도의 HoN 나노분말을 합성할 수 있었다.

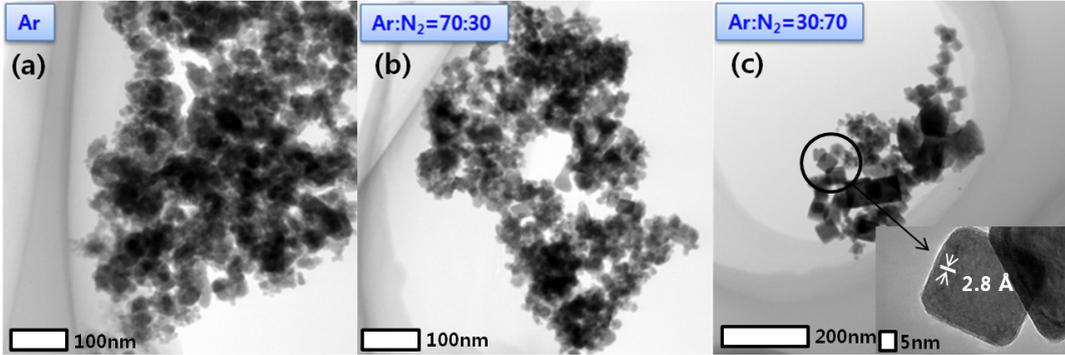


Fig. 5 TEM images of HoN nanopowder prepared in Ar to N₂ ratio of (a) Ar:N₂ = 100:0, (b) Ar:N₂ = 70:30, and (c) Ar:N₂ = 30:70

3.2 질소분압에 따른 입자형상 비교

질소분압이 다른 혼합가스 분위기에서 얻어진 분말들의 입도관찰을 위해 먼저 주사전자현미경을 사용하여 비교하였으나, 생성입자의 크기가 작고 서로 응집이 심하게 되어 있어 주사전자현미경 상으로는 그 차이를 구분할 수가 없었다. 따라서, 앞서 결정구조를 살펴본 세 경우의 분말에 대하여 투과전자현미경을 통해 입자의 형상 및 크기를 조사하였다. 아르곤 분위기에서는 Fig. 5-(a)에서 보이는 것과 같이 구형의 나노분말이 형성되었으며, 평균입도는 약 10 nm 정도로 매우 작은 입자가 생성되었다. 하지만, 결정구조 분석에서 조사한 바와 같이 다량의 Ho₂O₃ 나노분말을 함유하고 있을 것으로 판단된다. 질소가스의 비율이 높아짐에 따라 Fig. 5-(b)에 보이는 바와 같이 HoN 나노분말로 판단되는 큐빅 형태의 분말을 Fig. 5-(a)보다 쉽게 관찰할 수 있었다. 그리고, Fig. 5-(c)에서는 거의 모든 분말의 형태가 큐빅 형태이며, 이는 PAD 공정상에서 질소 분압을 상승시켜감에 따라 합성입자의 형태가 HoN 입자상인 큐빅 형태로 전환되어 감을 확인할 수 있었다¹⁹⁾. 이는 HoN의 결정상과도 일치하고, Ar:N₂ = 30:70일 때 가장 두드러지게 나타남을 확인하였다. 더불어 Fig. 5-(c)에 (111)면에 대하여 면간 거리를 고해상도 투과전자현미경을 통해 확인한 결과, 이론값인 2.81 Å에 상응하는

2.8 Å임을 알 수 있었다. 결론적으로 PAD 공정에서 간단히 질소가스의 분압조절만을 통해서 나노상의 HoN 분말을 합성할 수 있었으며, 이는 희토류계 질화물의 제조에 있어서 시도되지 않았던 합성공정으로 아직까지 그 사례를 찾아볼 수 없었다.

3.3 자기열량 특성분석

합성된 HoN 나노분말의 자기엔트로피 변화를 계산하기 위해 PPMS 장비를 이용하여 자기장 및 온도를 변화시켜가면서 자화 값을 측정하였다. 자기열량 효과는 자기엔트로피 변화(ΔS_m)로 예측 가능한데, 식 (1)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta S_m = \int_{H_i}^{H_f} \left[\frac{dS}{dH} \right]_T dH \quad (H_i > H_f) \quad (1)$$

위 식은 맥스웰 방정식(Maxwell's equation)으로 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있으며,

$$\left[\frac{dS}{dH} \right]_T = \left[\frac{dM}{dT} \right]_T \quad (2)$$

계산식 (2)로부터 자기엔트로피 변화 식 (3)을 얻을 수 있다.

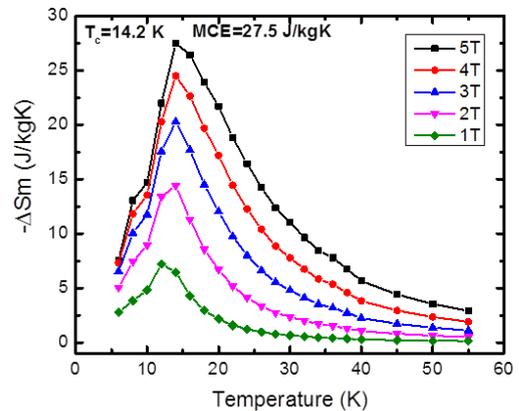
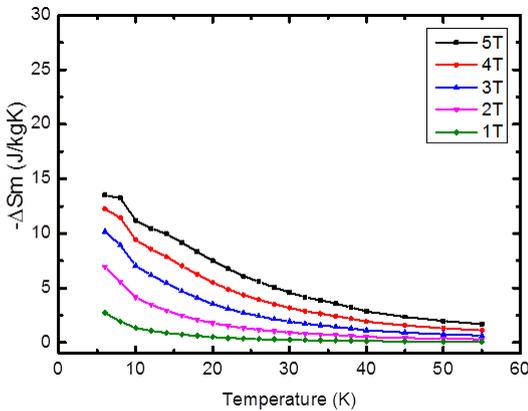
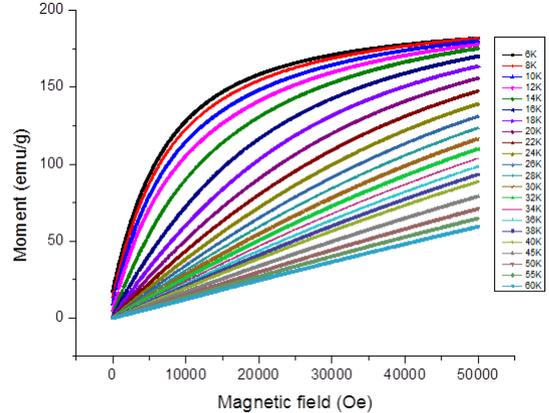
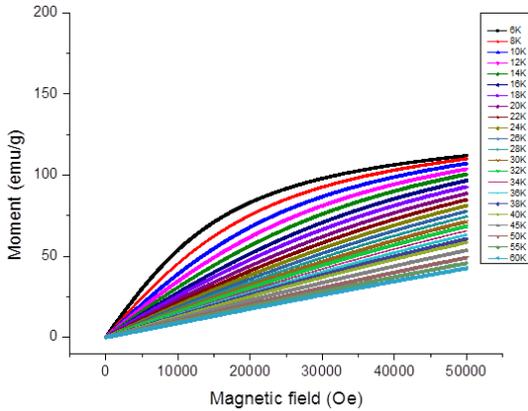


Fig. 6 Magnetization isotherms and magnetic entropy change with the applied fields of up to 50,000 Oe for HoN nanopowder prepared in mixed gas (Ar:N₂ = 70:30) atmosphere

Fig. 7 Magnetization isotherms and magnetic entropy change with the applied fields of up to 50,000 Oe for HoN nanopowder prepared in mixed gas (Ar:N₂ = 30:70) atmosphere

$$\Delta S_m = \int_{H_i}^{H_f} \left[\frac{dM}{dT} \right]_H dH \quad (3)$$

Fig. 6에 Ar:N₂ = 70:30인 경우에 있어서 외부자장을 50,000Oe부터 0Oe까지 변화시켜가면서 다양한 온도에서 자화 값을 측정한 자화곡선을 나타내었다. 온도는 6K부터 60K까지 변화시켰으며, 모든 측정치를 중첩하여 비교하였다. Ar:N₂ = 70:30에서의 자화 값은 본 연구에서 최적조건으로 선정한 Ar:N₂ = 30:70에 비해서 작은 값을 보였으며, 각 온도별 변화 폭도 크지 않을뿐더러 상자성 물질과 같이 거의 직선적인 변화를 나타내었다. 예상했던 바와 같이 전이

온도는 관찰되지 않았고, 자기엔트로피 변화를 계산하여 본 결과, 온도에 따라 점차 감소하는 양상을 보였으며, 이는 합성분말 중 산화물이 다량 함유된 점을 감안할 때 수소 재액화를 위한 자기열량 소재로는 부적합함을 알 수 있었다.

반면, Fig. 7의 Ar:N₂ = 30:70의 자기이력곡선과 자기엔트로피 변화 그래프의 경우, 저온영역에서 자화값이 크게 증가되는 모습을 볼 수 있었는데, 이는 강자성상의 출현에서 기인하는 것으로 판단되며 각 온도에서의 측정치의 변화폭도 매우 큼을 알 수 있었다. 자기엔트로피 변화는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 전이온도가 두드러지게 나타났고, 자기엔트로피

변화값은 6K부터 점차적으로 증가하다가 15K 부근에서 최대값을 나타낸 후 55K까지 급속하게 감소되는 양상을 나타내었으며, 전이온도인 큐리온도는 14.2K로 계산되었다. 본 연구에서 50,000Oe의 자장 하에서의 최대 자기엔트로피 변화는 27.5J/kgK로 계산되었고, 이러한 변화는 단일조건에서 온도변화를 충분히 야기시킬 수 있을 것으로 예상되며, 특히 수소 기화온도인 20K 부근에서 효율적인 냉각효과를 유발하여 응축에 의한 수소 재액화가 가능할 것으로 사료된다. 문헌조사에서 살펴본 탄소열환원법에 의해 합성된 마이크론 사이즈의 HoN 분말은 전이온도가 18K로 측정되었고²⁾, 본 연구에서 얻은 HoN 분말은 다소 낮은 14.2K를 나타내었는데, 이는 나노상으로 입도가 작아지면서 차이를 나타내는 것으로 판단된다. 그리고, 본 연구에서 얻은 50,000Oe에서의 최대 자기엔트로피 변화는 27.5J/kgK로 탄소열환원법에 의해 합성된 HoN 분말의 경우인 28.2J/kgK와 비교하여 대등한 값을 나타내었다. 더불어, 고온 장시간의 열처리를 요하는 탄소열환원법과 비교하여 본 연구에서의 PAD 합성법은 매우 간단한 공정으로서 순도와 수율면에서 기존 공정보다 우수함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 양산성이 있는 경제적인 플라즈마 아크방전법을 통하여 저온 자기열량 소재인 나노상의 HoN 분말 합성에 성공하였다. 결정구조 분석을 통해 순수 HoN 나노분말상은 Ar:N₂ = 30:70 분위기에서 합성됨을 확인하였으며, TEM 분석을 통해서 20nm - 70nm의 HoN 나노분말이 생성되었음을 관찰할 수 있었다. 합성된 HoN 나노분말은 PPMS로 측정된 자기이력곡선의 자화값을 자기엔트로피 변환식에 대입하여 자기엔트로피변화 곡선을 도출하였고, 전이온도는 14.2K로 계산되었으며, 이 전이온도

에서 50,000Oe 자장을 인가했을 때, 27.5J/kgK의 우수한 자기 엔트로피변화 값을 얻었다. 자기열량효과, 즉 ΔS_m 의 수치는 타 연구결과와 비교하여 동등이상의 특성을 나타내었다^{1,2)}. 합성한 분말을 단일자기 냉각장치에 도입하여 실제적인 온도변화를 측정하는 것이 필요하다고 사료된다.

후 기

본 연구는 재료연구소 일반사업 “신성장동력 기반 분말소재 신기술 개발 및 보급사업” 및 2014년도 미래창조과학부 재원으로 “신기술융합형 성장동력사업”의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2014048837).

References

1. T. Nakagawa, T. Arakawa, K. sako, N. Tomioka, Takao A. Yamamoto, T. kusunose, K. Niihara, K. Kamiya, and T. Numazawa : "Magnetocaloric effects of ferromagnetic erbium mononitride", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 408-412, 2006, p. 187-190.
2. Takao A. Yamamoto, K. Nakagawa, K. Sako, T. Arakawa, and H. Nitani : "Magnetocaloric effect of rare earth mono-nitrides, TbN and HoN", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 376, 2004, p. 17-22.
3. M. H. Phan, S. C. Yu, and R : "Review of the magnetocaloric effect in manganite materials" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 308, 2007, p. 325-340.
4. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, and Jr : "Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅(Si₂Ge₂)", Physical Review Letters, Vol. 78, No. 23, 1997, p. 4494-4497.
5. H. Wada and Y. Tanabe : "Giant magnetocaloric

- effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ", *Applied Physics Letters*, Vol. 79, No. 20, 2001, p. 12.
6. F. X. Hu, B. G. Shen, J. R. Sun, Z. H. Cheng, G. H. Rao, X. X. Zhang : " Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ ", *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 23, 2001, p. 3675-3677.
 7. F. X. Hu, B. G. Shen, and J. R. Sun : "Magnetic entropy change in $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$ alloy", *Applied Physics Letters*, Vol. 76, No. 23, 2000, p. 3460-3462.
 8. D. T. Hanh, M. S. Islam, F. A. Khan, D. L. Minh, N. Chau : "Large magnetocaloric effect around room temperature in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_3$ perovskites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 310, 2007, p. 2826-2828
 9. S. Kalle, N. Kallel, O. Pena, and M. Oumezzine : "Large magnetocaloric effect in Ti-Modified $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ perovskite", *Materials Letters*, Vol. 64, No. 9, 2010, p. 1045-1048
 10. S. Kalle, N. Kallel, O. Pena, and M. Oumezzine : "About rare earth mononitrides and nitrides with higher nitrogen content", *Monatshefte Fur Chemie*, Vol. 103, No. 5, 1972, p. 1285-1298.
 11. David P. Schumacher, and W. E. Wallace : "Magnetic Characteristics of Some Lanthanide Nitrides", *Inorganic Chemistry*, Vol. 5, No. 9, 1966, p. 1563.
 12. D. E. LaValle : "Preparation of nitrides and phosphides of rare-earth metals", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 24, No. 7, 1962, p. 930-934.
 13. N. A. Viglin, S. V. Naumov, and Ya. M. Mukovskii, : "A Magnetic Resonance Study of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Manganites", *Physics of the Solid State*, Vol. 43, No. 10, 2001, p. 1934-1940.
 14. Y. Hirayama, T. Nakagawa, and T. A. Yamamoto, : "Curie temperatures and modified de Gennes factors of rare earth nitrides", *Solid State Communications*, Vol. 151, 2011, p. 1602-1604.
 15. H. Imamura, T. Imahashi, M. Zaimi, and Y. Sakata : "Preparation and characteristics of various rare earth nitrides", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 451, 2008, p. 636-639.
 16. P. Si, C.J. Choi, O. Tegus, E. Bruck, D.Y. Geng and Z.D. Zhang, : "Air stability and magnetic properties of GdN, TiN, and (Gd,Ti)N nanoparticles", *Journal of Nanoparticles Research*, Vol. 10, 2008, p. 53-58.
 17. R. A. Cutler, and A. W. Lawson, : "Synthesis and magnetic behavior of GdN", *Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 6, 1975, p. 2739-2744.
 18. D. X. Li, Y. Haga, H. Shida, and T. Suzuki, "Magnetic properties of ferromagnetic GdN", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 199-200, No. 2, 1994, p. 631-633.
 19. F. Natali, B.J. Ruck, S. Granville and W.R.L. Lambrecht, "Rare-earth mononitrides", *Progress in Materials Science*, Vol. 58, 2013, p. 1316-1360.