



(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 38450 B1** (51) Cl. internationale : **C01G 23/00**

(43) Date de publication :
29.12.2017

(21) N° Dépôt :
38450

(22) Date de Dépôt :
30.09.2015

(71) Demandeur(s) :
Moroccan foundation for Advanced Science Innovation and Resaerch (MAScIR), Rue Mohamed Al Jazouli, Madinat Al Irfane, 10100 Rabat (MA)

(72) Inventeur(s) :
HAMEDOUN MOHAMMED ; EL MAALAM KHADIJA ; MOUNKACHI OMAR ; EL MOUSSAOUI HASSAN ; BENYOUSSEF ABDELILAH

(74) Mandataire :
Moroccan foundation for Advanced Science Innovation and Resaerch (MAScIR)

(54) Titre : **Matériau composite à base de pérovskite pour application dans le domaine de la réfrigération magnétique**

(57) Abrégé : La présente invention concerne le domaine des matériaux pour la réfrigération magnétique. Elle concerne en particulier un matériau composite à base de pérovskite manganites synthétisés. Des matériaux à bases de pérovskite manganites LNSMO: (La_{0.45}Nd_{0.25})Sr_{0.3}MnO₃) et composites de pérovskite-oxyde LNSMO/0.5CuO: 95%(La_{0.45}Nd_{0.25})Sr_{0.3}MnO₃/ 5%CuO ont été synthétisés par la réaction à l'état solide, en utilisant les matières premières de La₂O₃, Nd₂O₃, SrO Mn₂O₃ and MnO₂ et CuO comme précurseurs de départ avec une pureté supérieure à 99.9%.

**Matériau composite à base de pérovskite pour application dans le domaine de la
réfrigération magnétique**

Domaine de l'invention :

- 5 La présente invention concerne le domaine des matériaux pour la réfrigération magnétique. Elle concerne en particulier un matériau composite à base de pérovskite manganites synthétisés.

Art antérieur :

- 10 La réfrigération magnétique, qui fait l'objet de l'application visée dans ce travail, est une technologie de production de froid basée sur un phénomène physique appelé effet magnétocalorique, ce dernier se traduit par le refroidissement ou l'échauffement de certains matériaux sous l'action d'un champ magnétique : lorsqu'on approche un matériau magnétocalorique d'un aimant, il s'échauffe. Lorsqu'on l'en éloigne, il se refroidit.
- 15 Le travail nécessaire pour arriver à faire de la réfrigération magnétique une technologie concurrentielle à la technologie classique porte sur de nombreux domaines : sur des aspects fondamentaux de ce couplage entre des phénomènes magnétiques et thermiques, sur la recherche, l'élaboration, la caractérisation et l'optimisation de matériaux actifs possédant les propriétés adéquates, sur la façon de les exploiter au mieux dans une machine de
- 20 réfrigération par des cycles thermodynamiques spécifiques, sur la façon de produire un champ magnétique et une variation de champ magnétique adaptée, sur l'optimisation générale des dispositifs..

- Dans ce travail, on s'intéresse aux matériaux composites à base de pérovskites manganites,
- 25 ce choix est directement lié aux propriétés et performances de la matrice de base (pérovskites manganites) qui est largement étudiée pour l'application réfrigération magnétique [1-7]. Dans les composés pérovskites manganites de forme générale $Tr_{1-x}At_xMnO_3$ (Tr : Terre rare La, Nd, Pr, Gd...et At : alcalino-terreux Sr, Ca, Ba...), le manganèse présente une valence mixte (Mn^{3+}/Mn^{4+}). En effet la substitution de l'ion Tr^{3+} par les ions
- 30 divalents entraîne l'oxydation de Mn^{3+} en Mn^{4+} . La valence de manganèse, directement

contrôlée par x , est très vite apparue comme un paramètre crucial pour les propriétés structurales et magnétiques.

Pour l'application réfrigération magnétique, le comportement magnétique des manganites est directement lié au rapport Mn^{3+}/Mn^{4+} . Dans le but d'optimiser l'effet magnétocalorique, une aimantation à saturation importante est souhaitable, donc un faible taux de Mn^{4+} . Cependant, pour favoriser l'existence d'une phase ferromagnétique à des températures suffisamment élevées, l'interaction de double échange doit être favorisée, ce qui nécessite une fraction minimum de Mn^{4+} . Ce ferromagnétisme est généralement favorisé par des compositions avec $2/3 Mn^{3+}$ et $1/3 Mn^{4+}$ [8], d'où le choix de travailler sur le matériau $(La-Nd)_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (**$0.7Mn^{3+}$ et $0.3Mn^{4+}$**) avec une concentration des ions manganèse proche de $2/3 Mn^{3+}$ et $1/3 Mn^{4+}$.

Dans Les pérovskites manganites la géométrie de la liaison Mn-O-Mn joue un rôle très important. Une diminution de l'angle $\langle Mn^{3+}-O-Mn^{4+} \rangle$ affaiblira le double échange. Cet angle peut être directement contrôlé par le rayon cationique moyen du site A $\langle r_A \rangle$: une diminution de $\langle r_A \rangle$, se traduisant par une réduction de l'angle $\langle Mn^{3+}-O-Mn^{4+} \rangle$, défavorisera le ferromagnétisme, c'est à dire diminuera la T_C [9], voir même favorisera le super échange donc de l'antiferromagnétisme.

Miao Juhong et al. [10] ont étudié le transport électrique et la magnétorésistance géante des composites $(1-x)La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3/xCuO$ avec $x=0\%$, 2% , 4% et 20% . La phase secondaire isolante CuO est présente à la fois dans les joints de grain et en petites particules. Comme paramètre intéressant tiré de ce travail est la température de transition magnétique, qui diminue en augmentant le pourcentage d'oxyde de cuivre et atteint une valeur de 106 K avec un pourcentage de 4% en CuO. Zhou Zheng-you et al. [11] ont montré l'effet de la seconde phase introduite sur les propriétés des magnéto-transport des composites $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3/0.33(CuO, ZnO, Al_2O_3)$. Pour $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3/0.33CuO$, la phase CuO est présente dans les joints de grain et la surface des grains, la température de transition diminue dans le cas du matériau composite en la compare avec le matériau pure, ceci peut être expliqué par la substitution des cations dans les sites de manganèse et par la suite la réduction ou la dilution de l'interaction double échange entre Mn^{3+} et Mn^{4+} .

Dans ce travail différentes démarches ont été employées : Comme il est connu que la pérovskite manganite $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ présente une température de transition supérieure à l'ambiante et une variation de l'entropie magnétique inférieure ou égale à 1.5 J/Kg.K à un champ magnétique de 1 Tesla [5, 12-14]. Le lanthane est substitué par le néodyme ($\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25}$) dont l'objectif est d'approcher la température de transition à la température ambiante. L'effet d'oxyde de cuivre (5% en masse) présent dans le matériau composite est très important car il permet d'ajuster la température de transition à l'ambiante en gardant une aimantation élevée du matériau composite, et aussi d'obtenir une forte variation de l'entropie magnétique.

10 L'objectif de la présente invention est de fournir un matériau avec un excellent rendement par rapport aux solutions divulguées dans l'art antérieur.

Description de l'invention:

Pour atteindre cet objectif, Les matériaux composites à base de pérovskite manganites synthétisés dans le cadre de ce brevet permettent d'atteindre des propriétés magnétocaloriques très demandés pour une application dans le domaine de la réfrigération magnétique.

Les matériaux à bases de pérovskite manganites LNSMO: $(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et composites de pérovskite-oxyde LNSMO/0.5CuO: $95\%(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / 5\%\text{CuO}$ ont été synthétisés par la réaction à l'état solide, en utilisant les matières premières de La_2O_3 , Nd_2O_3 , SrO , Mn_2O_3 and MnO_2 et CuO comme précurseurs de départ avec une pureté supérieure à 99.9%.

25 Des proportions stœchiométriques des précurseurs La_2O_3 , Nd_2O_3 , SrO , Mn_2O_3 and MnO_2 ont été mélangés et broyés pendant une heure, traités à une température de 900°C pendant 8 heures. Après un deuxième broyage de l'échantillon, une quantité d'oxyde de cuivre CuO (5% en masse) a été ajoutée. Ce mélange est broyé à nouveau pendant 30 minutes.

30 Une quantité de polyvinyle alcool PVA (2% en masse) a été solubilisé dans de l'eau avec une quantité de la poudre (98% en masse). La poudre séchée est pressée sous forme de pastille

de diamètre 10 mm avec une pression de 10 MPa. Cette poudre est frittée à une température de 1200°C pendant 12 heures.

5 Le détail des résultats de l'analyse expérimentale de la pastille est présenté ci-dessous :

Brève description des figures et tableaux

Figure 1 : Les diffractogrammes des rayons X des matériaux **LNSMO/0.5CuO**:
10 95%(La_{0.45}Nd_{0.25})Sr_{0.3}MnO₃ / 5%CuO et **CuO** .

La figure 2 : Les analyses morphologiques de la pastille LNSMO/0.5CuO par le microscope électronique à balayage et les spectres d'analyse élémentaire par la microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray).

La figure 3 : L'aimantation en fonction de la température (allant de 213K à 353K) pour un
15 champ appliqué de 500 Oe de la pastille LNSMO/0.5CuO.

La figure 4 : L'aimantation en fonction du champ magnétique (H varie entre 0 et 1.5 Tesla) de la pastille LNSMO/0.5CuO, pour des températures au voisinage de la transition allant de 213 K à 353 K avec différents pas.

La figure 5 : La variation de l'entropie magnétique ΔS_M en fonction de la température à un
20 champ appliqué de 1 et 1.5 Tesla de l'échantillon LNSMO/0.5CuO.

La figure 6 : La variation de l'entropie magnétique ΔS_M^{Max} et du rapport de refroidissement relatif RCP en fonction du champ magnétique de l'échantillon LNSMO/0.5CuO.

Le tableau 1 : Les valeurs de la variation de l'entropie magnétique ΔS_M^{Max} et du rapport de
25 refroidissement relatif RCP à un champ magnétique de 1 et 1.5 Tesla de l'échantillon LNSMO/0.5CuO.

Description détaillée de l'invention :

La performance du nouveau matériau est analysée à la lumière des résultats obtenus dans
30 les différentes figures :

La **figure 1** montre les diffractogrammes des rayons X des matériaux **LNSMO/0.5CuO**: 95%(La_{0.45}Nd_{0.25})Sr_{0.3}MnO₃/ 5%CuO et **CuO**. Les pics des rayons X de l'échantillon LNSM/0.5CuO montrent l'existence de deux phases correspondantes à la phase du pérovskite (La_{0.45}Nd_{0.25})Sr_{0.3}MnO₃ et à la phase d'oxyde de cuivre CuO. L'échantillon
5 LNSM/0.5CuO cristallise dans une structure rhomboédrique avec le groupe d'espace R-3C (167). Les pics de diffractogramme de l'échantillon LNSM/0.5CuO présentent un petit décalage en les comparant avec celles de l'échantillon LNSMO : (La_{0.45}Nd_{0.25})Sr_{0.3}MnO₃, cela peut être expliqué par une petite insertion de l'oxyde de cuivre dans la structure pérovskite. Les pics caractéristiques de la phase d'oxyde de cuivre apparaissent, cela signifie qu'une
10 grande quantité d'oxyde de cuivre est présente dans les joints de grains.

La **figure 2** présente les analyses de la pastille LNSMO/0.5CuO par le microscope électronique à balayage et les spectres d'analyse élémentaire par la microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray). La figure 2. (a) montre l'imagerie de l'échantillon avec un
15 grossissement de 3 µm. D'après cette image, les grains de l'échantillon ont un diamètre supérieur entre 3 et 15 µm avec la présence des petits grains dans les joints de grains, ce qui apparaît clair dans la figure 2. (b) avec un grossissement de 1 µm. La figure 2. (c) et 2. (d) présente la microstructure de l'échantillon en utilisant les deux détecteurs : InLens (électrons secondaires) et ESB (électrons rétrodiffusés) dont l'objectif d'analyser le contraste
20 chimique des deux phases (deux contrastes différents) : un contraste de phase correspond à la phase pérovskite, et l'autre contraste correspond à la phase d'oxyde de cuivre.

L'analyse élémentaire de l'échantillon LNSMO aux grains et au joint des grains, a été effectuée par la microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray). Les spectres de l'EDX montrent la
25 présence des différents éléments chimiques (La, Nd, Sr, Mn, O et Cu). Le spectre de l'EDX de l'échantillon à la surface de grain montre la présence d'une petite concentration d'oxyde de cuivre (0.31% atomique), par contre le spectre de l'EDX au joint des grains montre la présence d'une grande concentration d'oxyde de cuivre (29.75% atomique).

30 La **figure 3** présente le comportement de l'aimantation en fonction de la température (allant de 213K à 353K) pour un champ appliqué de 500 Oe de la pastille LNSMO/0.5CuO: 95%(La_{0.45}Nd_{0.25})Sr_{0.3}MnO₃/5%CuO. L'aimantation en fonction de la température varie

rapidement pour des températures au voisinage de la température de transition. La température de transition magnétique séparant l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique est de l'ordre de 293 K. Alors le matériau LNSMO/0.5CuO a une température de transition magnétique à l'ambiante, qui sera visé pour une application dans la réfrigération magnétique à l'ambiante.

La figure 4 présente le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique (H varie entre 0 et 1.5 Tesla) de la pastille LNSMO/0.5CuO: 95%(La_{0.45}Nd_{0.25})Sr_{0.3}MnO₃ / 5%CuO, pour des températures au voisinage de la transition allant de 213 K à 353 K avec différents pas. Les courbes isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour des températures en dessous de la température de transition T_C montrent un comportement non-linéaire avec une forte augmentation de l'aimantation pour les faibles valeurs du champ magnétique et une tendance à la saturation avec l'augmentation du champ magnétique, ce qui reflète le comportement ferromagnétique du matériau. Toutefois pour les températures supérieures à la température de transition T_C , une diminution considérable de l'aimantation est observée avec un comportement quasiment linéaire correspond au comportement paramagnétique du matériau, due à l'agitation thermique qui interrompe l'arrangement des moments magnétique.

La figure 5 présente la variation de l'entropie magnétique ΔS_M en fonction de la température à un champ appliqué de 1 et 1.5 Tesla. La variation de l'entropie magnétique augmente avec le champ magnétique et atteint une valeur de 2.55 J/Kg.K à un champ magnétique de 1.5 Tesla.

La figure 6 montre la variation de l'entropie magnétique ΔS_M^{Max} et du rapport de refroidissement relatif RCP en fonction du champ magnétique de l'échantillon LNSMO/0.5CuO. La variation de l'entropie magnétique et du rapport de refroidissement relatif RCP augmente avec le champ magnétique et atteint une valeur de 2.55 J/Kg.K et 65 J/Kg à 1.5 Tesla, 1.8 J/Kg.K et 40.25 J/Kg, respectivement.

Tableau 1

LNSMO/0.5CuO		
H (Tesla)	1	1.5
ΔS_M^{Max} (J/Kg.K)	1.8	2.55
RCP (J/Kg)	40.25	65

5

Référence:

- [1]. Phan M, Tian S, Yu S, Ulyanov A.N., *J. Magn. Magn. Mater.* 2003 (256): 306–310.
- [2]. Phan M, Peng H, Yu S., *J. Appl. Phys.* 2005 (97): 10M306/3.
- 10 [3]. Fan J, Pi L, Zhang L, Tong W, Ling L, Hong B, Shi Y, Zhang W, Lu D, Zhang Y., *Physica B.* 2011 (406): 2289–2292.
- [4]. Hcini S, Zemni S, Triki A, Rahmouni H, Boudard M., *J. Alloys and Compd.* 2011 (509): 1394–1400.
- [5]. Wang G.F, Li L.R, Zhao Z.R, Yu X.Q, Zhang X.F., *Ceramics Int.* 2014 (40): 16449–16454.
- 15 [6]. M'nassri R, Chniba Boudjada N, Cheikhrouhou A., *J. Alloys and Compd.* 2015 (626): 20–28.
- [7]. Das K, Paramani k T, Das I., *J. Magn. Magn. Mater.* 2015 (374): 707–710.
- [8]. P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [9]. H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**,
20 914 (1995).
- [10]. Miao Juhong, Yuan Songliu, Ren Guangming, Xiao Xun, Yu Gongqi, *JOURNAL OF RARE EARTHS* **25** (2007) 204- 209.
- [11]. ZHOU Zheng-you, WU Xiao-shan, LUO Guang-sheng, JIANG Feng-yi, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **18**(2008) 890-896.
- 25 [12]. D.T. Morelli, A.M. Mance, J.V. Mantese, A.L. Micheli, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 373.
- [13]. J. Mira, J. Rivas, L.E. Hueso, F. Rivadulla, M.A. Lopez Quintela, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 8903.
- [14]. Y. Xu, M. Meier, P. Das, M.R. Koblischka, U. Hartmann, *Cryst. Eng.* **5** (2002) 383.

30

Revendications :

1. Matériau hybride à base d'oxyde **caractérisé en ce qu'il** est de composition chimique $1-x(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3+x\text{CuO}$ avec $0.01 \leq x \leq 0.5$.
2. Matériau selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température de transition magnétique dudit matériau (T_C) est supérieure ou égale à 265 K.
3. Matériau selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** la variation de l'entropie magnétique dudit matériau est $\geq 2.55 \text{ J/Kg.K}$ sous un champ magnétique ≥ 1.5 Tesla.
4. Matériau selon les revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** le rapport de refroidissement relatif dudit matériau est $\geq 65 \text{ J/Kg}$ sous un champ magnétique ≥ 1.5 Tesla.
5. Utilisation d'un matériau hybride à base d'oxyde ayant les propriétés décrites dans les revendications 1 à 4 en tant que matériau magnéto-calorique destiné pour les applications dans la réfrigération magnétique.

**Matériau composite à base de pérovskite pour application dans le domaine de la
réfrigération magnétique**

Abrégé :

- 5 La présente invention concerne le domaine des matériaux pour la réfrigération magnétique. Elle concerne en particulier un matériau composite à base de pérovskite manganites synthétisés. Des matériaux à bases de pérovskite manganites LNSMO: $(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et composites de pérovskite-oxyde LNSMO/0.5CuO: $95\%(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / 5\%\text{CuO}$ ont été synthétisés par la réaction à l'état solide, en
10 utilisant les matières premières de La_2O_3 , Nd_2O_3 , SrO , Mn_2O_3 and MnO_2 et CuO comme précurseurs de départ avec une pureté supérieure à 99.9%.

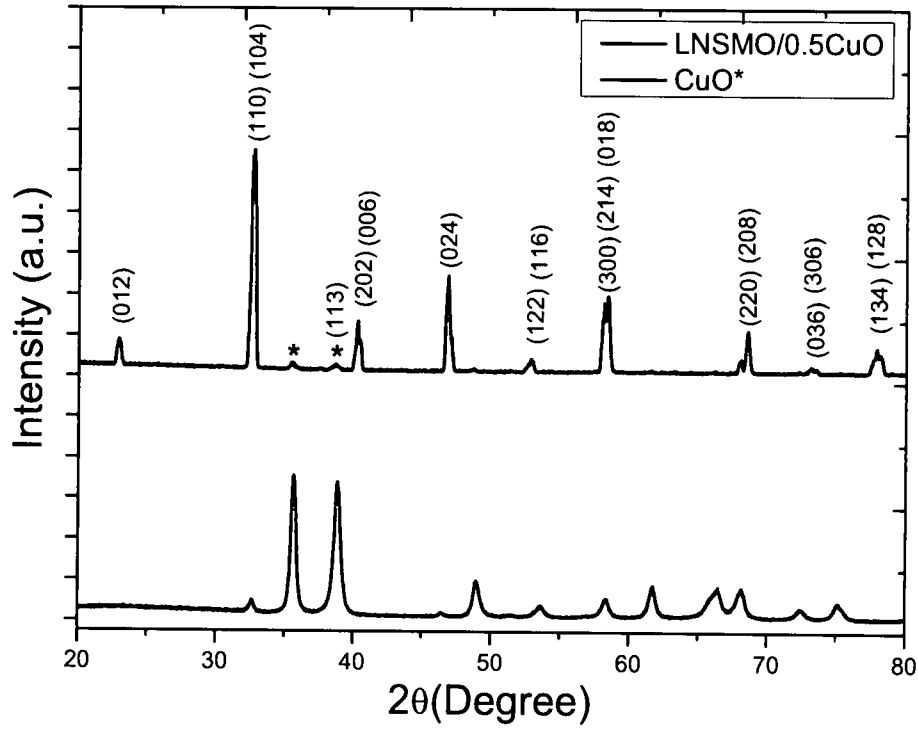


Fig. 1

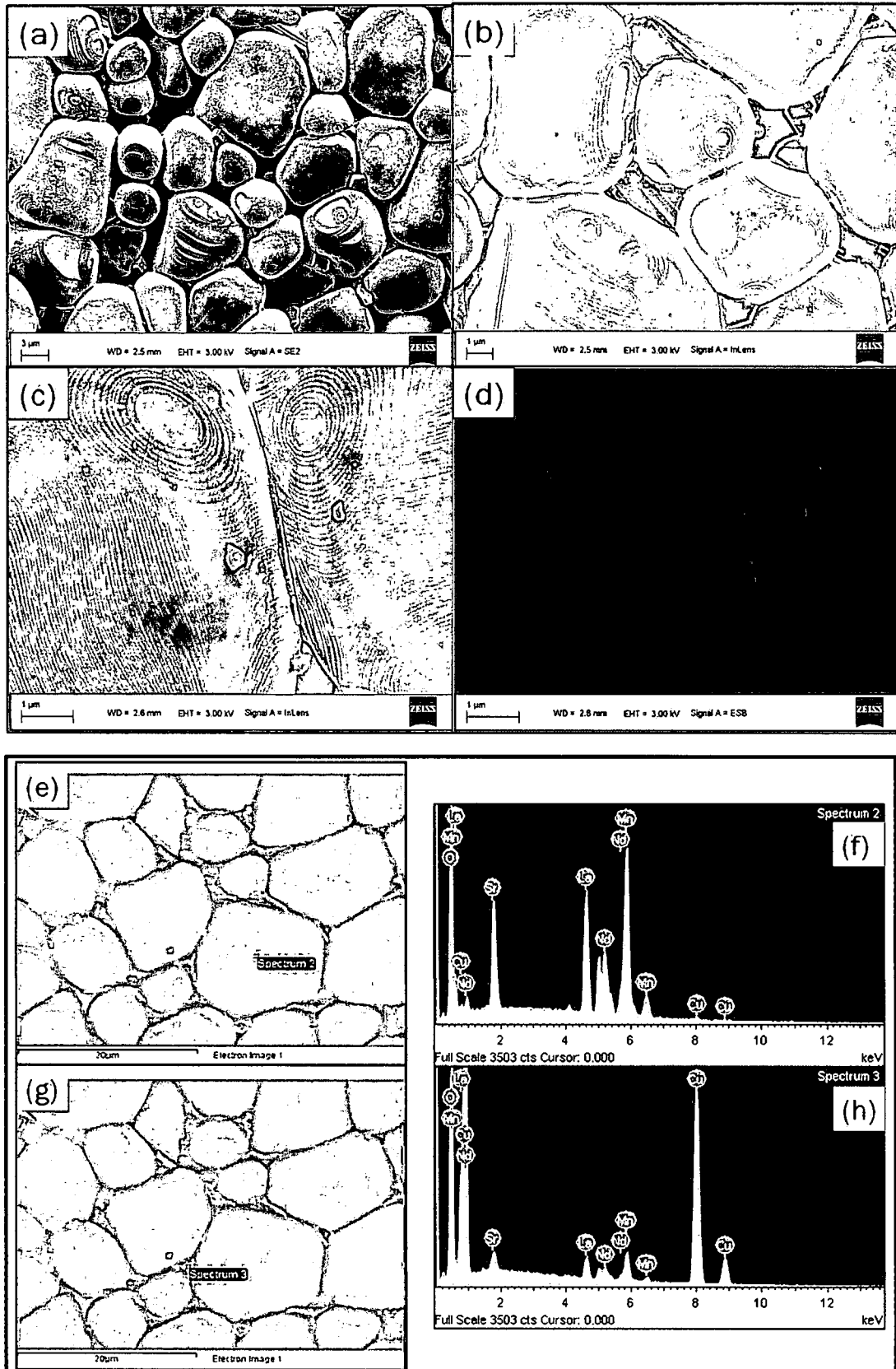


Fig. 2

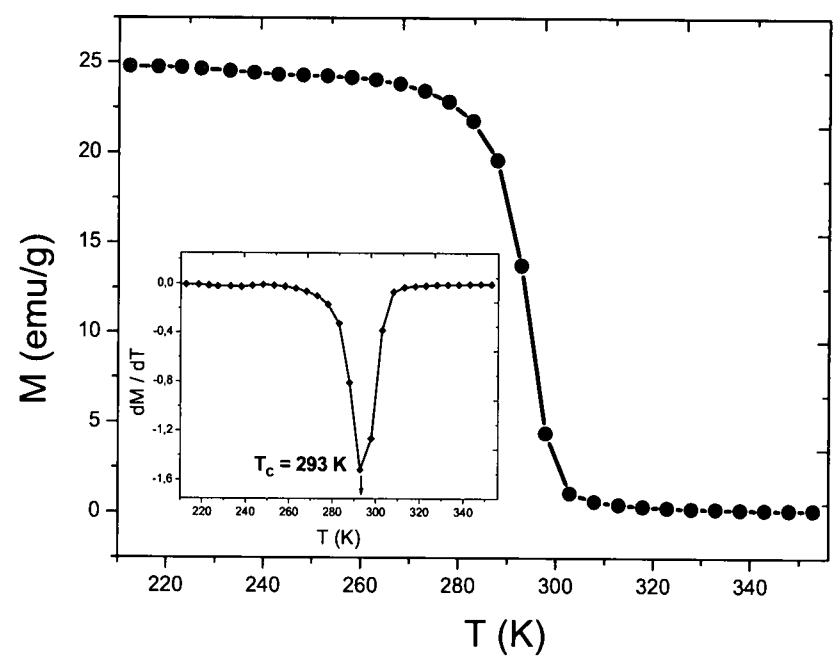


Fig. 3

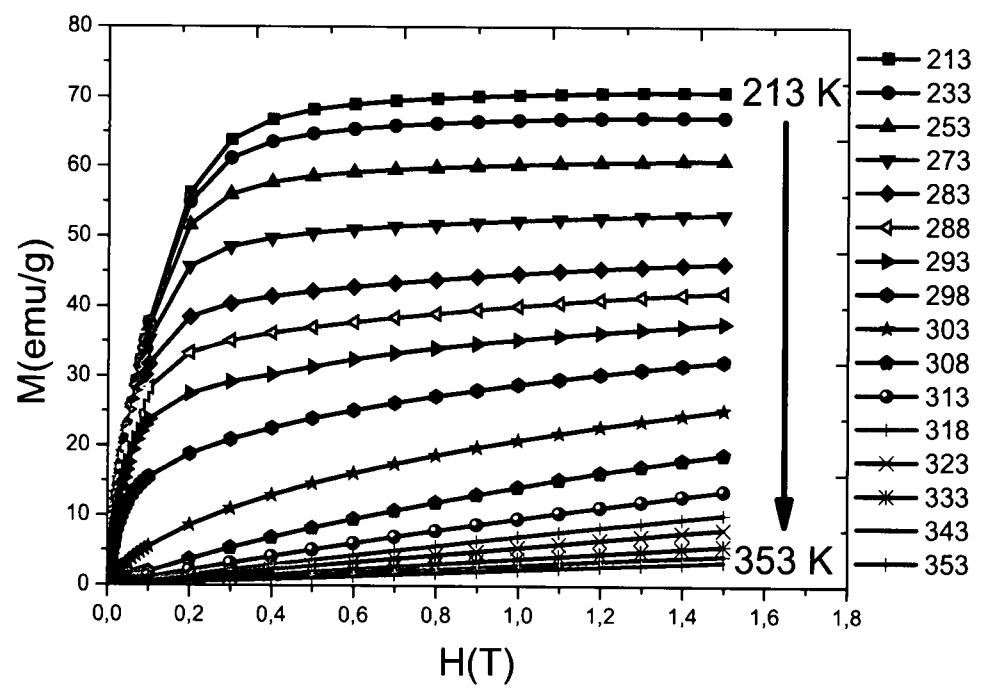


Fig. 4

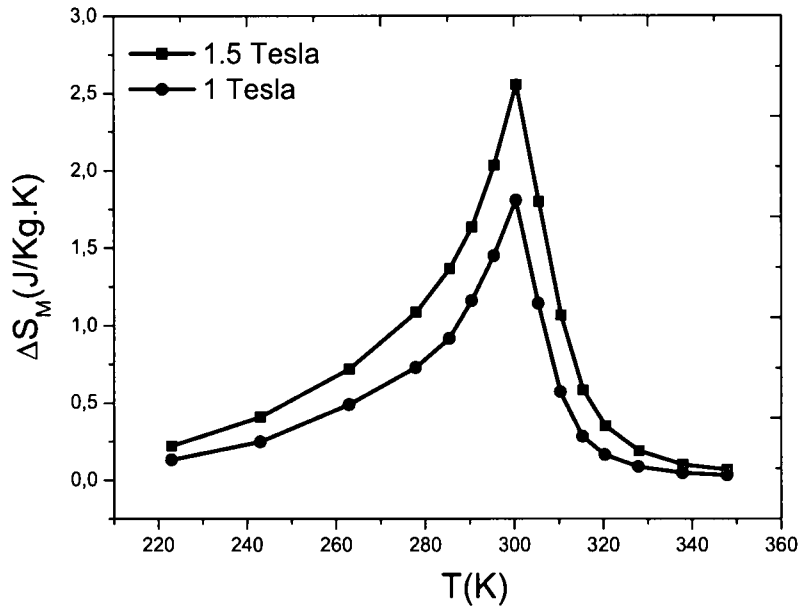


Fig. 5

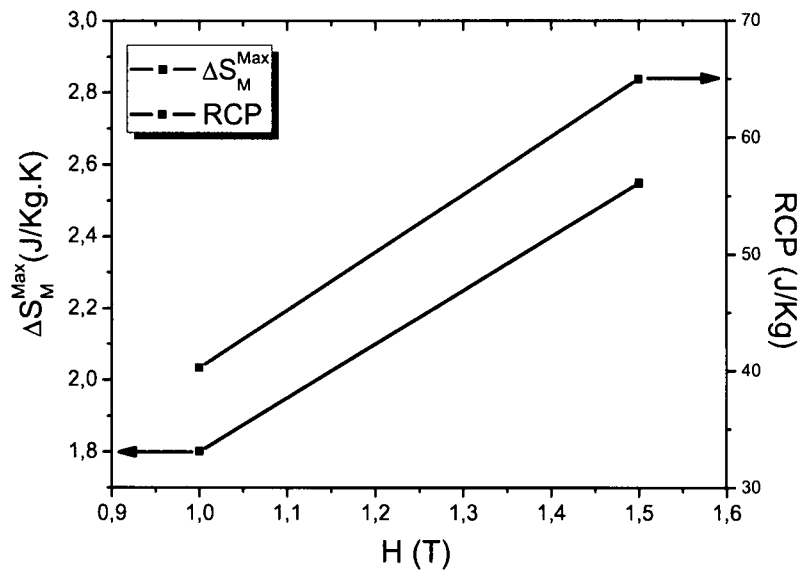


Fig. 6



**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38450	Date de dépôt : 30/09/2015
Déposant : MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation & Research)	
Intitulé de l'invention : Matériau composite à base de pérovskite pour application dans le domaine de la réfrigération magnétique	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 24/02/2016
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	
Email : elkadiri@ompic.ma	



Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
7 Pages
- Revendications
5
- Planches de dessin
4 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01G23/00

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	W.B. Wu et AL; "In situ oxygen control and high thermal stability of epitaxial (La _{1-x} Nd _x) _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ films fabricated by pulsed laser deposition"; Elsevier , 15-03-2001	1-5
A	Ian W. Boyd et AL ; "Growth of perovskite manganite oxide thin films by PLD"; Elsevier , 1998	1-5
A	Kansara et AL ; "Structure and Microstructure Dependent Transport and Magnetic Properties of Sol-Gel Grown Nanostructured La _{0.6} Nd _{0.1} Sr _{0.3} MnO ₃ Manganites: Role of Oxygen"; 13-8-2015	1-5

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
 -« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

- D1 : W.B. Wu et AL; "In situ oxygen control and high thermal stability of epitaxial $(La_{1-x}Nd_x)_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ films fabricated by pulsed laser deposition"; Elsevier , 15-03-2001
D2 : Ian W. Boyd et AL ; "Growth of perovskite manganite oxide thin films by PLD"; Elsevier , 1998
D3 : Kansara et AL ; "Structure and Microstructure Dependent Transport and Magnetic Properties of Sol-Gel Grown Nanostructured $La_{0,6}Nd_{0,1}Sr_{0,3}MnO_3$ Manganites: Role of Oxygen"; 13-8-2015

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents de l'art antérieur D1-D3 ne décrit les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-5, par conséquent l'objet des revendications 1-5 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 divulgue un matériau hybride LNSMO de la formule $(La_{1-x}Nd_x)_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$. L'objet de la revendication 1 diffère de document en ce que les proportions utilisés en La, Nd, ne sont pas les mêmes, et la présence d'une phase isolante CuO.

L'effet technique de l'utilisation de la phase isolante CuO est la diminution de la température de transition tout en gardant une aimantation élevée du matériau composite, et aussi d'obtenir une forte variation de l'entropie magnétique. Le problème à résoudre est de fournir un nouveau matériau avec un rendement plus élevé par rapport aux solutions antérieures.

La solution à ce problème selon la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, et ce pour la raison suivante : l'homme de métier ne trouve aucune incitation dans les documents D1-D3 pour arriver au matériau de la présente invention.

L'objet des revendications 2-5 implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.