

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 841**

51 Int. Cl.:

H01L 39/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2009 E 09760518 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2368280**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de sustratos metálicos para disposiciones de capas HTS**

30 Prioridad:

24.11.2008 DE 102008058768

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.12.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BÄCKER, MICHAEL;
FALTER, MARTINA y
KUNERT, JAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 554 841 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de sustratos metálicos para disposiciones de capas HTS

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un sustrato metálico texturizado biaxial con una superficie metálica que está adaptada para la fabricación de una disposición de capas de superconductor a alta temperatura (HTS), en el que la superficie metálica está adaptada para depositar epitácticamente sobre esta una capa de la disposición de capas HTS, como por ejemplo, una capa de amortiguación, otra capa intermedia y/o una capa HTS. Además la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una disposición de capas HTS en el que se aplica epitácticamente una capa de amortiguación y/u otra capa intermedia y/o una capa de superconductor a alta temperatura sobre el sustrato metálico.

10 En la fabricación de disposiciones de capas de superconductor a alta temperatura (HTS) se aplican al menos epitácticamente sobre un sustrato metálico texturizado biaxialmente una o varias capas de amortiguación sobre la o las que se aplica epitácticamente una capa de superconductor a alta temperatura (HTS). La capa de amortiguación sirve en este caso especialmente como barrera de difusión para impedir una difusión de átomos de metal o impurezas del sustrato metálico en la capa HTS. Para ello se conocen diferentes procedimientos de deposición, por ejemplo una deposición en fase gaseosa de los componentes que forman la capa de amortiguación y/o la capa HTS, por ejemplo como MOCVD, recubrimiento de solución químico en el que los materiales de amortiguación y/o de capas HTS se depositan empleando precursores, o procedimientos físicos como deposición por láser pulsado (PLD), evaporación por recubrimiento térmico (TCE) etc. Especialmente en el caso de recubrimiento de solución químico es necesaria una transferencia de textura desde el sustrato metálico a la capa HTS para poder generar una capa HTS texturizada. Por consiguiente en el empleo de una capa de amortiguación es necesaria una transferencia de textura desde el sustrato metálico a la capa de amortiguación y desde esta a la capa HTS.

25 El sustrato metálico es, desde diferentes puntos de vista, de gran importancia para las propiedades de la capa HTS, especialmente también por lo que respecta a la consecución de altas densidades de corriente críticas, y dado el caso, también a la agudeza de transición superconductor (ΔT_c). Los requisitos para el sustrato metálico son en este caso muy diversos. Así el sustrato metálico debe presentar una pureza química lo más grande posible, un alto grado de texturización y, a ser posible, una rugosidad de superficie lo más reducida posible para posibilitar un crecimiento de una capa adicional de la disposición de capas HTS, como es, por ejemplo, una capa de amortiguación u otra capa intermedia. Una rugosidad lo más reducida posible de la superficie metálica es deseada en la mayoría de los casos para minimizar orientaciones erróneas en la capa de crecimiento de la disposición de capas HTS.

30 Por tanto para la calidad de las capas depositadas sobre el sustrato metálico, especialmente con vistas a la densidad de corriente crítica de la capa HTS son decisivas también las superficies del sustrato metálico, especialmente su textura y rugosidad.

35 Por otro lado, el procedimiento de acuerdo con la invención debe posibilitar la fabricación de capas de crecimiento óptimas en la medida de lo posible, como por ejemplo, capas de amortiguación con alta texturización también a escala industrial. Sin embargo, a la fabricación de sustratos metálicos a escala industrial se le han impuesto límites, especialmente también en cuanto a la calidad de superficies, lo cual es un requisito para una transferencia de textura óptima desde el sustrato metálico a la capa de crecimiento. De esta manera, en un procedimiento de fabricación industrial el sustrato metálico texturizado biaxialmente se fabrica la mayoría de las veces mediante una conformación en frío con un grado de conformación de $\leq 95\%$ y un tratamiento de recocido especial siguiente. La conformación en frío se realiza la mayoría de las veces mediante laminación. El grado de conformación es decisivo para el grado de texturización resultante y ángulo de inclinación medio de las cristalitas individuales unas contra otras. Por otro lado las superficies de sustrato metálicas fabricadas de tal manera presentan una rugosidad relativamente alta. Esto es todavía aceptable para diferentes procedimientos para la fabricación de disposiciones de capas HTS, por ejemplo en el caso de deposiciones de fase gaseosa, especialmente en la deposición de capas de la disposición de capas HTS mediante recubrimiento de solución químico, en el caso de sustratos metálicos de este tipo sin embargo se comprueba una transferencia de textura insuficiente. Un aumento de la abertura entre cilindros, que debido a fuerzas de compresión más reducidas podría llevar a un desgaste de cilindros menor y a superficies más lisas provocaría sin embargo una texturización notablemente peor y aumento del ángulo de inclinación en el sustrato metálico. Aunque pueden fabricarse sustratos metálicos con calidad de superficie mejorada, que también posibilitan una transferencia de textura elevada con un recubrimiento de solución químico, bajo condiciones de laboratorio, por ejemplo mediante el empleo de cilindros altamente pulidos durante la conformación en frío. Los procedimientos de este tipo, sin embargo, no pueden aplicarse a escala industrial dado que estos exigirían una vida útil demasiado reducida de los cilindros de manera que estos procedimientos no podrían realizarse más desde el punto de vista económico. No obstante, al emplear sustratos metálicos texturizados biaxialmente fabricados de modo industrial a pesar de la buena textura de los sustratos metálicos se obtienen en el caso de un recubrimiento de solución químico solamente capas de crecimiento amorfas o poco orientadas del material correspondiente de la disposición de capas HTS (por ejemplo del material de amortiguación).

60 La invención se basa por tanto en el objetivo de facilitar un procedimiento para la fabricación de sustratos metálicos texturizados biaxialmente que pueda aplicarse a escala industrial y que posibilita especialmente con un recubrimiento de solución químico una elevada transferencia de textura a la capa de la disposición de capas HTS

que va a depositarse sobre el sustrato metálico.

El documento EP 1653484 A1 describe un procedimiento para la fabricación de bandas HTS, en el que puede realizarse un desbarbado del sustrato metálico a través de un electropulido, el pulido, para la creación de la superficie de sustrato sobre la cual se deposita la capa siguiente epitácticamente, se realiza mediante un pulido mecanoquímico empleando una separación por gravedad en una suspensión de medio de pulido a presión.

El documento US 2005/0220986 A1 describe la fabricación de artículos HTS que, antes de la deposición de una capa de amortiguación, se somete a un tratamiento de pulido mecánico empleando una separación por gravedad en una suspensión de medio de pulido a presión.

El documento US 2005/0016867 A1 describe la fabricación de capas de superconductor sobre un sustrato metálico con electropulido, aplicándose una capa sobre el sustrato según procedimientos físicos sin recocido posterior de la técnica de alto vacío.

Este objetivo puede conseguirse de manera sorprendente mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 porque un sustrato metálico texturizado biaxialmente se somete a un tratamiento de pulido, y concretamente a un electropulido hasta una rugosidad de superficie de $R_{ms} \leq 15$ nm, y después de esto, se somete a un recocido posterior, antes de que opcionalmente, es decir según la necesidad, se realice un recubrimiento siguiente bajo deposición epitáctica de una capa de la disposición de capas HTS, realizándose el recocido posterior a una temperatura de ≥ 850 °C.

Concretamente se conoce disminuir la rugosidad de superficies metálicas mediante pulido. Sin embargo se ha comprobado que las superficies de sustrato metálico pulidas de esta manera de sustratos metálicos texturizados biaxialmente no posibilitan un crecimiento texturizado de una capa siguiente de la disposición de capas HTS. La capa de crecimiento es más bien por lo general amorfa, o presenta en cuanto a los requisitos un grado de texturización insuficiente, especialmente en el caso de recubrimiento de solución química. Sin embargo de manera sorprendente se comprobó en el ámbito de numerosos ensayos que pueden obtenerse superficies de sustrato metálico que posibilitan una elevada transferencia de textura por que seguidamente al tratamiento de pulido el sustrato metálico se somete a un recocido posterior, antes de que se realice o pueda realizarse un recubrimiento posterior de una capa de la disposición de capas HTS bajo deposición epitáctica de la misma. Aunque mediante el tratamiento de pulido puede obtenerse una superficie en sí suficientemente lisa del sustrato metálico texturizado biaxialmente puede alcanzarse por tanto mediante un recocido posterior una transferencia de textura suficiente a la capa de crecimiento que sigue directamente. Sin estar relacionado con la teoría se supone que mediante el tratamiento de pulido las capas atómicas más externas del sustrato metálico texturizado se someten a una reestructuración, por ejemplo a una amorfización u oxidación parcial, que sin embargo se elimina parcial o totalmente mediante el recocido posterior de corta duración, mediante el cual al menos se realiza un reorganización o recristalización, dado el caso, en relación con una reducción de la superficie de sustrato metálica. En este caso el recocido posterior que se realiza después del tratamiento de pulido puede realizarse por lo general durante un espacio de tiempo más corto que el recocido posterior de cristalización durante la fabricación del sustrato metálico texturizado biaxialmente después de la conformación en frío, que puede ascender a aproximadamente 1 hora. Solamente mediante la combinación de las dos etapas de tratamiento mencionadas puede obtenerse un sustrato metálico texturizado biaxialmente que permite especialmente también con un revestimiento de solución química una transferencia de textura muy alta y por tanto una calidad muy alta de la capa de crecimiento con una rugosidad muy reducida de la superficie de sustrato metálico, y por tanto también, de un número menor de defectos de red y, dado el caso, muy poca rugosidad de la superficie de la capa de crecimiento apartada del sustrato metálico. Por ello finalmente pueden generarse también capas de superconductor a alta temperatura de calidad mejorada, especialmente con aumento de texturización, de rugosidad de superficie disminuida y/o aumento de densidad de corriente crítica.

Por un crecimiento epitáctico ha de entenderse en este caso un crecimiento orientado cristalográficamente, en el que, con respecto al plano de sustrato o bien de crecimiento, la red cristalina de la capa de crecimiento puede corresponder a la del sustrato metálico o también a una superestructura de la misma. También puede aplicarse una capa de crecimiento sobre el sustrato metálico cuya red cristalina puede estar dispuesta girada o sin girar respecto a la red cristalina del sustrato metálico. En el caso de un crecimiento girado de la capa de crecimiento, uno o dos de los ejes cristalográficos de la capa de crecimiento con respecto a los ejes cristalográficos del sustrato metálico en el plano de crecimiento (plano de la superficie de sustrato metálico) comprenden un ángulo entre sí. Uno de los ejes cristalográficos de la estructura cristalina de la capa de crecimiento puede estar dispuesto en la dirección (110) o (210) de la estructura cristalina del sustrato metálico que define el plano de crecimiento. La o una de las constantes de red de la capa de crecimiento puede corresponder a uno o a dos de los ejes cristalográficos de la capa de crecimiento del eje (110) o (210) del sustrato metálico, dado el caso también a un múltiplo entero del mismo, por ejemplo al doble o al triple.

A este respecto el eje Z está dispuesto en cada caso transversal o perpendicular al plano de crecimiento del sustrato metálico. Estos datos se refieren en cada caso a la estructura cristalina del sustrato metálico sin considerar la formación de una superestructura sobre la superficie de sustrato metálico, por ejemplo mediante un tratamiento de recocido posterior. La capa de crecimiento que crece directamente sobre el sustrato metálico puede cristalizar

especialmente de manera cúbica (por ejemplo de tipo fluoruro, de tipo pirocloro, de tipo Mn_2O_3), tetragonal (por ejemplo de tipo La_2NiO_4), ortorrómbica (por ejemplo de tipo perovskita), o romboédrica (por ejemplo de tipo perovskita) dado el caso también monoclin. La superestructura de la capa de crecimiento con respecto al sustrato metálico es por tanto especialmente una superestructura de sustrato metálico con referencia al plano de crecimiento.

5 Se ha demostrado que el procedimiento de acuerdo con la invención, especialmente en capas de crecimiento que crecen giradas lleva a una mejora muy notable de la transferencia de textura desde el sustrato metálico a la capa de crecimiento, especialmente entonces cuando la superficie de sustrato metálico (capa o capas atómicas más superiores) se configura mediante una superestructura de la estructura cristalina de sustrato metálico. Sin embargo, en algunas circunstancias el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse de manera ventajosa en
10 capas de crecimiento que con respecto al plano de crecimiento no forman ninguna superestructura con la red cristalina del sustrato metálico y coinciden con la red de sustrato metálico excepto posibles desajustes reticulares mínimos.

La capa de crecimiento puede ser una capa de amortiguación u otra capa intermedia que puede cubrir la superficie de sustrato metálico dado el caso solo parcialmente, por ejemplo una capa intermedia con lugares de cristalización para una capa de amortiguación que va a depositarse. Dado el caso la capa de crecimiento sobre el sustrato metálico puede ser también directamente una capa HTS. En general la capa de crecimiento epitáctica generada sobre el sustrato metálico puede ser una capa de óxido de metal (dado el caso después de un tratamiento de cristalización y recocido).
15

El procedimiento de acuerdo con la invención puede finalizar o interrumpirse en la etapa de procedimiento del recocido posterior del sustrato metálico pulido en superficie, de manera que el sustrato metálico fabricado de esta manera se recubre almacenado temporalmente o en otro lugar con las capas adicionales de la disposición de capas HTS. La aplicación de la capa de crecimiento puede unirse también directamente al recocido posterior.
20

El pulido puede realizarse en general en el funcionamiento discontinuo o en el funcionamiento continuo. Preferentemente el recocido posterior puede realizarse en general en el funcionamiento discontinuo o en el funcionamiento continuo. Preferentemente el pulido y el recocido posterior se realizan directamente uno detrás de otro.
25

El tratamiento de pulido se realiza de acuerdo con la invención como electropulido. Con ello por un lado en la fabricación de sustratos metálicos por ejemplo en forma de banda o de alambre extendidos longitudinalmente, o bien disposiciones de capas HTS, es posible una integración especialmente asequible de la etapa de electropulido en el desarrollo de fabricación. Además se ha comprobado que, debido a las peculiaridades del electropulido, las superficies pulidas de los sustratos metálicos texturizados biaxialmente son especialmente asequibles para fabricar disposiciones de capas HTS con propiedades especialmente favorables, especialmente también en cuanto a la transferencia de textura necesario del sustrato metálico a las capas que van a crecer de la disposición de capas HTS.
30

El electropulido puede realizarse también empleando corriente continua, dado el caso también utilizando corrientes pulsadas. Puede seleccionarse una disposición electromecánica en la que está conectado el sustrato metálico como conductor neutro, es decir a denominado potencial medio, especialmente cuando el sustrato metálico que va a pulirse está configurado extendido longitudinalmente como ejemplo como alambre o banda. La corriente de electrolisis se acopla en este caso a través de preferentemente todo el lado trasero del sustrato metálico al mismo, dado el caso puede realizarse un acoplamiento solamente a través de zonas parciales del lado trasero que pueden estar dispuestas repartidas por la extensión longitudinal del sustrato. Con ello la célula de electropulido se divide en dos células parciales. Lo especialmente ventajoso de esta disposición es que la corriente de electrolisis durante el electropulido no debe fluir a través de una sección transversal de banda muy reducida en dirección longitudinal del sustrato, lo que por ejemplo es el caso si la corriente de electrolisis se introduce mediante contactos como rodillos o contactos por rozamiento de posición variable con respecto al sustrato metálico en la banda a pulir (también cuando una realización de este tipo del electropulido es posible como tal en un principio). Mediante la disposición del sustrato metálico como conductor de potencial medio pueden realizarse por tanto altas corrientes de electropulido, por lo se obtienen superficies de sustrato metálicos especialmente ventajosas, así como cortos tiempos de espera y con ello altas velocidades de ejecución en un procedimiento de pulido continuo de los sustratos metálicos en la mayoría de los casos en forma de alambre o de banda.
35
40
45
50

El electropulido puede realizarse con una densidad de corriente de 2 a 80 A/dm^2 o dado el caso también más alta, preferentemente con densidades de corriente de aproximadamente de 5 a 50 A/dm^2 o aproximadamente de 5 a 30 A/dm^2 , de manera especialmente preferente aproximadamente de 10 a 30 A/dm^2 o aproximadamente de 10 a 20 A/dm^2 .

55 El electropulido puede realizarse a una temperatura de electrolito de 20 a 70 °C, preferentemente de 30 a 60 °C, de manera especialmente preferente de 40 a 50 °C.

El electropulido puede realizarse en una duración de ≤ 15 min o ≤ 6 a 10 min, preferentemente ≤ 3 a 4 min, de manera especialmente preferente dentro de 1 a 2 min o menos, en cada caso con respecto a la sección que va a electropulirse del sustrato metálico. Preferentemente el electropulido se realiza durante una duración de ≤ 5 s o ≤ 10

a 15 s, \leq 20 a 30 s o \leq 45 s.

5 El electrolito puede contener ácido sulfúrico y/o un ácido fosfórico. El ácido fosfórico puede ser un ácido ortofosfórico, un ácido polifosfórico, un ácido metafosfórico u otro ácido fosfórico incluyendo combinaciones de los mismos. La relación de peso de ácido sulfúrico/ácido fosfórico (suma total de ácidos fosfóricos) puede situarse en el intervalo de 1:20 a 20:1 o de 1:10 a 10:1; de 1:6 a 6:1; de 1:4 a 4:1, preferentemente 1:3 a 3:1 o 1:2 a 2:1, por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 1:1. El electrolito puede presentar un valor pH de 1 a 4, preferentemente de 2 a 3, dado el caso también un valor pH de <1 .

10 El pulido, especialmente electropulido puede realizarse en presencia de ácidos orgánicos. Estos pueden emplearse dado el caso en lugar de o adicionalmente a ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico. El ácido orgánico puede ser un ácido carboxílico univalente o polivalente, por ejemplo un ácido carboxílico C1-C6 o C2-C4, por ejemplo ácido propiónico. Dado el caso también pueden emplearse otros ácidos orgánicos, como por ejemplo, ácidos sulfónicos, o combinaciones de los mismos. Una combinación preferente de ácidos inorgánicos y orgánicos es una mezcla de ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido cítrico. Dado el caso el electrolito puede contener materiales complejantes adicionales con relación a los iones metálicos que van en solución durante el electropulido del sustrato metálico o bien agentes quelantes, inhibidores de superficie, sustancias de superficie activa u otras sustancias que influyen en el electropulido.

20 Se comprobó que mediante el pulido, especialmente el electropulido no solamente se mejoró esencialmente la rugosidad de superficie del sustrato metálico, lo que ha demostrado ser ventajoso para una transferencia de textura óptima, además la superficie de sustrato metálico también se libera de defectos de superficie y de impurezas orgánicas y/o inorgánicas u otras así como medios auxiliares de proceso o restos de medios auxiliares de procesos que atraerían la atención como perturbadores en el crecimiento de la capa adicional de la disposición de capas HTS, por ejemplo llevarían a un aumento de lugares defectuosos de la capa de crecimiento y a una transferencia de textura peor.

25 Los agentes auxiliares de proceso que se aplican durante el proceso de fabricación industrial en las bandas pueden ser agentes auxiliares de laminación, como aceites o jabones de laminación, así como agentes separadores y antiadhesión como partículas o capas cerámicas.

30 Se entiende que antes del pulido, especialmente antes del electropulido la superficie de sustrato metálico puede someterse a una etapa de limpieza. La limpieza puede realizarse empleando disolventes orgánicos como por ejemplo alcoholes, cetona y/o éster y similares que pueden aplicarse en combinación o sucesivamente, por ejemplo isopropanol y/o acetona. Especialmente la superficie de sustrato metálico también puede atacarse químicamente antes del electropulido, especialmente empleando ácidos como ácidos orgánicos. Estos pueden ser por ejemplo ácidos carboxílicos como ácidos carboxílicos C1 a C6, especialmente C2 a C4, de manera especialmente preferente ácido propiónico. Los ácidos carboxílicos pueden ser también polivalentes, por ejemplo ácido tartárico o ácido cítrico. El tratamiento del sustrato metálico puede realizarse en cada caso en baño de ultrasonidos.

35 Una limpieza de la superficie de sustrato metálico antes del pulido, especialmente electropulido puede realizarse adicional o alternativamente también mediante el empleo de soluciones que contienen agentes tensioactivos especialmente soluciones de agentes tensioactivos acuosas.

Una limpieza de superficie del sustrato metálico intercalada al pulido, especialmente al electropulido puede realizarse también mediante una limpieza por plasma especialmente una limpieza por plasma UV.

40 Las etapas de limpieza anteriormente mencionadas pueden emplearse en cada caso también en combinación entre sí, por ejemplo en el orden mencionado o en otro.

45 El pulido se realiza de acuerdo con la invención hasta una rugosidad de superficie de Rms según la normativa DIN EN ISO 4287 y 4288 de \leq 15 nm, preferentemente \leq 12 a 13 nm, o \leq 10 nm, de manera de manera especialmente preferente \leq 7 a 8 nm. Las rugosidades se refieren en cada caso a un área de $10 \times 10 \mu\text{m}$ dentro de un límite intergranular de una cristalita de la superficie de sustrato, de manera que los límites intergranulares del sustrato metálico no falsifican la rugosidad indicada.

50 Tal como se expuso anteriormente se ha demostrado de manera sorprendente que la superficies de sustrato obtenidas mediante el pulido presentan una rugosidad de superficie muy reducida, lo que es de por sí ventajoso para la capa que crece de la disposición de capas HTS. A pesar de ello con estos sustratos metálicos supuestamente ópticos se obtienen capas de crecimiento con transferencia de textura completamente insuficiente. Así las capas de crecimiento generadas sobre un sustrato pulido de este tipo presentaron solamente una textura muy reducida o eran prácticamente amorfas. Esto es válido por ejemplo también para capas de zirconato de lantano como se obtienen por ejemplo según el documento DE 10 2004 041 051 A1 o de otra manera, o para otras capas de amortiguación como por ejemplo óxido de cerio, etc. Este resultado negativo se encontró aunque los análisis EBSB (Electron Back Scattering Diffraction, difracción de electrones por retrodispersión) de los sustratos pulidos mostraron resultados comparables con sustratos sin pulir. Sin embargo un crecimiento epictáctico no pudo comprobarse.

Sin embargo de manera sorprendente pudo comprobarse una transferencia de textura muy buena de la superficie

metálica pulida a la capa de crecimiento oxidica de la disposición de capas HTS cuando el sustrato metálico después del pulido de superficie y de la deposición de la capa siguiente se somete a un recocido posterior. El recocido puede realizarse especialmente a una temperatura adecuada durante un espacio de tiempo suficiente, de manera que se realiza una recristalización parcial o preferentemente al menos prácticamente completa de la superficie de sustrato metálico. Esta recristalización comprende preferentemente las capas atómicas más superiores del sustrato metálico de manera que por ejemplo se comprueba una recristalización dentro de una capa de superficie partiendo de la superficie de sustrato metálica con una profundidad de 2 a 3 nm, preferentemente en una profundidad de 1,5 a 1 nm o de manera especialmente preferente una profundidad de 0,1 a 0,5 nm. De manera especialmente preferente se realiza por tanto una recristalización de las capas atómicas más superiores del sustrato metálico mediante el recocido posterior, por ejemplo una recristalización dentro de las capas atómicas más superiores 10 a 15, preferentemente dentro de las capas atómicas superiores 5 a 8 o menos. La cristalización de estas capas atómicas superiores puede probarse especialmente mediante mediciones RHEED (reflective high electron energy diffraction, difracción de electrones de alta energía) que a diferencia de los análisis EBSB posibilitan una caracterización de las capas atómicas más superiores del sustrato metálico. Ha demostrado ser decisivo que tras el pulido del sustrato metálico texturizado biaxialmente se realice una recristalización de las capas metálicas del sustrato más superiores para garantizar un crecimiento epitáctico de la siguiente capa de la disposición de capas HTS con alta transferencia de textura.

El recocido posterior puede realizarse en general especialmente también en el caso de aleaciones a base de cobre y/o níquel, a una temperatura de ≥ 650 °C a 700 °C, preferentemente a temperaturas de ≥ 750 °C a 800 °C, de manera especialmente preferente a temperaturas de ≥ 800 °C a 850 °C, ≥ 900 °C a 950 °C o ≥ 1000 °C. El recocido posterior no debería realizarse a temperaturas demasiado altas para no tener una influencia desventajosa sobre la textura del sustrato metálico. El recocido posterior puede realizarse a temperaturas de ≤ 1300 °C a 1350 °C, especialmente ≤ 1200 °C a 1250 °C, preferentemente a temperaturas de ≤ 1150 °C a 1100 °C, lo que es especialmente válido para aleaciones a base de níquel y/o de cobre.

En general el recocido posterior puede realizarse en un intervalo de temperatura que es más bajo que el punto de fusión del material respectivo del sustrato metálico (punto de fusión congruente o incongruente), por ejemplo 50 a 700 °C más bajo sin limitarse a esto, especialmente en un intervalo de temperatura de 100 a 600 °C más bajo o 200 a 550 °C más bajo que el punto de fusión del sustrato metálico.

Mediante el recocido de orientación que se pretende de acuerdo con la invención de las capas atómicas más superiores del sustrato metálico estas pueden orientarse y texturizarse de nuevo como las capas más profundas del sustrato metálico, o cristalizarse con referencia a la estructura cristalina del sustrato metálico en una superestructura del mismo, por ejemplo en una superestructura cúbica u ortorrómbica, especialmente superestructura de azufre (por ejemplo disposición de átomos de acuerdo con una mitad de monocapa de azufre (o bien del átomo de metal correspondiente con superestructura $c(2 \times 2)$).

Se ha demostrado que el recocido a una temperatura suficientemente alta solamente es necesario durante un espacio de tiempo muy corto, por ejemplo en un espacio de tiempo de ≤ 12 a 15 min o ≤ 8 a 10 min, por ejemplo también ≤ 4 a 6 min o ≤ 2 -3 min, en cada caso con respecto al tiempo de parada a la temperatura más alta o con respecto al tiempo de permanencia total a temperaturas ≥ 650 °C a 700 °C, ≥ 750 °C a 800 °C, o preferentemente ≥ 800 °C a 850 °C, ≥ 900 °C a 950 °C o de manera especialmente preferente ≥ 1000 °C. Se entiende que el tiempo de recocido posterior necesario puede depender sustancialmente de la temperatura de recocido posterior en función del sustrato metálico correspondiente y por tanto del punto de fusión o de la movilidad de los átomos de las capas metálicas más superiores del sustrato.

En el caso del recocido posterior que sigue al pulido puede emplearse una atmósfera inerte preferentemente reductora, la presión parcial de hidrógeno puede corresponder a un contenido de hidrógeno de la atmósfera de ≥ 10 a 25 % en volumen o ≥ 50 a 75 % en volumen, preferentemente ≥ 85 a 90 % en volumen o ≥ 95 a 98 % en volumen, por ejemplo ser hidrógeno puro. Los demás componentes pueden ser nitrógeno o preferiblemente gases nobles como argón o helio.

El recocido posterior puede realizarse especialmente de tal manera que la superficie sea al menos parcialmente cristalina por análisis RHEED o de acuerdo con el procedimiento de análisis aplicado al menos prácticamente completamente cristalina. Las mediciones RHEED pueden realizarse en este caso de tal manera que la profundidad de información registra predominantemente o prácticamente exclusivamente las capas atómicas más superiores 2 a 3 o 4 a 5 o las más superiores 6 a 8 o 19.

El sustrato metálico puede ser especialmente una aleación a base de níquel y/o cobre que puede contener en cada caso componentes de aleación adicionales. Las aleaciones a base de níquel pueden contener especialmente wolframio como componente de aleación, por ejemplo hasta 14 a 25 % de átomo con respecto al contenido de metal total de la aleación o hasta 5 a 9 % de átomo de wolframio. Las aleaciones pueden contener en cada caso componentes de aleación y/o áridos que facilitan la fabricación industrial, por ejemplo una conformación de los sustratos (por ejemplo magnesio, aluminio, boro) o influir en la formación de textura, como por ejemplo otros metales del primer periodo de los metales de transición, especialmente manganeso y/o plata o elementos de tierras raras, especialmente cerio. El sustrato metálico puede representar también una aleación a base de cobre, por ejemplo

constantán, Hastelloy o similares para los cuales por lo demás vale lo mencionado anteriormente.

Sobre el sustrato metálico fabricado de acuerdo con la invención puede depositarse epitácticamente una capa de amortiguación, pudiendo estar previsto el sustrato metálico dado el caso con una capa intermedia que cubre el sustrato metálico no continuamente y puede estar configurado en forma de una pluralidad de gérmenes cristalinos para la capa de amortiguación que va a aplicarse.

La capa de amortiguación puede ser especialmente un óxido de metal, como por ejemplo óxidos de metal de transición de tierras raras como zirconatos de tierras raras (SE incluyendo lantano) por ejemplo zirconato de gadolinio, zirconato de lantano, manganatos como manganatos de lantano, rutenatos como rutenato de estroncio, aluminatos de tierras raras incluyendo aluminato de lantano, óxidos de cerio de metal de tierras raras, pudiendo estar contenido el lantano como metal de tierras raras, especialmente según la solicitud de patente alemana DE 10 2008 016 257 A1 así como óxidos de metal de tierras raras de metal de tierras raras, como por ejemplo óxido de neodimio y gadolinio (por ejemplo NdGaO₃); óxidos de metal de transición de metal de grupos principales como rutenato de estroncio, zirconato de estroncio, titanato de calcio y estroncio, titanato de bario y calcio (y estroncio) (o titanatos de metal alcalinotérreo mezclados en general con 2 o 3 metales alcalinotérreos del grupo Ca, Sr, Ba o Mg, Ca, Sr, Ba como por ejemplo EA₁EA₂_{1-x}TiO₃ con 0 < x < 1, o en general (EA₁, EA₂, EA₃) TiO₃ con EA=metal alcalinotérreo), pudiendo sustituirse en el caso de los compuestos de metales alcalinotérreos titanio parcial o completamente por uno o varios otros metales de transición, especialmente metales de transición del primer periodo de metales de transición) u óxido de lantano y níquel (por ejemplo LaNiO₃), óxidos de metal binarios, preferentemente de metales de grupos principales o de transición, como óxido de magnesio, óxido de itrio, dióxido de zirconio, óxido de níquel, dióxido de titanio, óxido de circonio estabilizado con itrio, (YSZ), óxido de cerio u otros óxidos como LSMO (manganato de estroncio y lantano), NdBCO (cuprato de bario y neodimio) o similares, óxido de gadolinio (por ejemplo Gd₂O₃), óxido de europio (por ejemplo Eu₂O₃), óxido de samario (por ejemplo Sm₂O₃), óxido de neodimio (por ejemplo Nd₂O₃), etc. Los óxidos, en relación con el contenido de oxígeno y/o contenido de metal también pueden ser no estequiométricos, especialmente subestequiométricos. En cuanto a la red de parte metálica de estos óxidos pueden presentarse en cada caso también fases de solución sólida a base de los óxidos anteriormente mencionados, tanto mediante capas atómicas de mezcla, superestructuras o átomos de metal intersticiales. Los materiales de capa de amortiguación pueden contener metales de transición, especialmente del primer grupo de metales de transición, o metales u óxidos de metal, que a temperaturas de ≤ 1600 °C forman con el material de amortiguación oxídico al menos una fusión parcial, para lo que ha de remitirse al documento DE 10 2008 016 258 A1.

Igualmente la capa de crecimiento puede componerse de otros óxidos cuya red cristalina coincida con la del sustrato metálico, como por ejemplo en el caso de un sustrato con estructura de níquel (también aleación), titanato de estroncio (SrTiO₃), titanato de bario (BaTiO₃), nitruro de titanio (TiN) o similares.

El sustrato metálico en el caso de los materiales de amortiguación anteriormente mencionados puede ser especialmente Ni o Cu o una aleación de Ni o una aleación de Cu que puede contener en cada caso especialmente W y/o Mo y/o al menos un metal de transición adicional. El contenido de W y/o Mo y/o del al menos un metal de transición adicional (por ejemplo Fe, Cr y/o Mn) puede ser ≥ 0,05 % a 0,1 %, o ≥ 0,2 % a 0,5 % o ≥ 1 %, el contenido puede ser en cada caso ≤ 20 % a 25 % o ≤ 15 % a 17 % o ≤ 10 % a 12 % (en cada caso en % atómico respecto a la aleación total).

En general el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse preferentemente cuando el material de capa de amortiguación presenta un desajuste reticular respecto al sustrato metálico sobre la cual crece el material de capa de amortiguación y/o dado el caso la capa que crece epitácticamente sobre el material de capa de amortiguación crece, o dado el caso de la capa que crece epitácticamente sobre el material de capa de amortiguación (por ejemplo la capa HTS). El desajuste reticular se refiere aquí en este caso a la relación de las constantes de red del sustrato de metal o de la capa adicional que crece sobre la capa de amortiguación respecto a las constantes de red escaladas de la capa de amortiguación, es decir escaladas a una célula de unidad de la capa adyacente. Como constante de red del sustrato metálico pueden aceptarse la constantes de red del material a granel (material de volumen sin considerar una superestructura de la o las capas atómicas más superiores), o dado el caso considerando una posible superestructura (por ejemplo superestructura de azufre) de la capa atómica más superior. El desajuste reticular puede ascender en este caso a ± 20 a 15 %, preferentemente ± 10 a 12 % o ± 6 a 8 %, el desajuste reticular puede ascender en cada caso a ± 0,5 a 1 %, ≥ 2 a 4 % o también ≥ ± 5 % (en el caso de La₂Zr₂O₇ con a₀(300K) 10,8 Å (1,08 nm) resulta por tanto frente a Ni (a₀=3,52 Å = 0,352 nm, 300K) una constante de red escalada L_m de 3,81 Å (0,381 nm) y por tanto un desajuste reticular de 7,61 %). Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención también en el caso de un crecimiento girado de la capa de amortiguación y desajuste reticular puede alcanzarse una transferencia de textura especialmente buena y en error de crecimiento reducido de la capa de amortiguación.

Se comprobó que el sustrato metálico fabricado de acuerdo con la invención especialmente en el caso de un recubrimiento de solución químico con una capa de amortiguación u otra capa intermedia posibilita una transferencia de textura muy alta y por tanto un crecimiento epitáctico de la capa de amortiguación con los menos lugares defectuosos posibles. El recubrimiento de solución químico puede realizarse especialmente empleando sales de ácido carboxílico (especialmente propionatos y/o pivalinatos) de los metales respectivos, en el que las sales de ácido

5 carboxílico pueden fluorarse parcial o completamente, por ejemplo en forma de trifluoroacetatos. Las sales de metales (en relación con los metales que van a depositarse) de ácidos carboxílicos no fluorados, parcial o completamente fluorados pueden emplearse sucesivamente o simultáneamente en etapas de deposición. Especialmente se remite para ello al documento DE 102004038030 B4 (especialmente ejemplo 1), al documento US 5.656.382 y ejemplo 3 al documento DE 10 2004 041 053.

10 Sin embargo, dado el caso el recubrimiento de solución químico puede realizarse de otro modo. En el caso del recubrimiento de solución químico, los precursores adecuados en general (por ejemplo complejos de metales adecuados) de una solución adecuada, por ejemplo de una soldadura acuática sobre la que se aplica sustrato, se secan y a continuación se pirolizan (preferentemente mediante la formación de óxidos) y se cristaliza, pudiendo realizarse dado el caso el secado, pirolisis y cristalización también simultáneamente o directamente uno tras otro.

Las capas de óxido de metal depositadas sobre el sustrato metálico de la disposición de capas HTS pueden corresponder en sus análisis EBSD aproximadamente a las de los sustratos metálicos, pudiendo presentarse un ligero empeoramiento de la tasa de indicación de $\leq 5-7\%$ o $\leq 3-4\%$. La tasa de indicación del sustrato metálico puede ascender a ≥ 93 a 94% o ≥ 95 a 96% o ≥ 97 a 98% .

15 La invención comprende por tanto también un procedimiento para la fabricación de una disposición de capas HTS en el que sobre un sustrato metálico texturizado biaxialmente fabricado por medio del procedimiento de acuerdo con la invención se aplica epitácticamente una capa de amortiguación y/u otra capa intermedia y/o una capa de superconductor a alta temperatura. La capa de superconductor a alta temperatura puede aplicarse dado el caso directamente sobre la superficie de sustrato metálico, preferentemente sobre una capa de amortiguación, que puede depositarse directamente sobre el sustrato metálico de acuerdo con la invención o sobre una capa de amortiguación adicional, de manera que la capa de amortiguación puede también componerse de una sucesión de varias capas. 20 Además la invención comprende una disposición de capas HTS en la que sobre un sustrato metálico texturizado biaxialmente fabricado por medio del procedimiento de acuerdo con la invención está aplicada epitácticamente una capa de amortiguación y/u otra capa intermedia y/o una capa de superconductor a alta temperatura directamente, es decir inmediatamente, o indirectamente, es decir mediante la disposición de una capa intermedia (adicional). La disposición de capas puede comprender en cada caso una disposición de capas HTS, estar adaptada para la aplicación epitáctica de una capa de este tipo o incluso no comprender ninguna capa HTS. 25

30 El superconductor a alta temperatura puede ser especialmente un material YBCO (Y-Ba-Cu-O) o bien un material SEBCO (SE-Ba-Cu-O), un material BiSr (Bi-Sr-Ca-CuO) u otro material HTS. Por un superconductor a alta temperatura ha de entenderse en el presente documento uno de este tipo con una temperatura transitoria de ≥ 77 kelvin.

La invención se describe a continuación a modo de ejemplo y se explica mediante las figuras. Muestran:

- la figura 1: un mapa de textura de superficies según el análisis EBSD de un sustrato metálico con diagrama de textura,
- 35 la figura 2: medición AFM del perfil de superficie de un sustrato metálico (izquierda) con representación en 3D (derecha),
- la figura 3: diagrama de difracción de rayos de capas de amortiguación de zirconato de lantano sobre un sustrato metálico de acuerdo con la ilustración 1 después del electropulido con (curva 1, de acuerdo con la invención) y sin recocido de superficie (curva 2),
- 40 la figura 4: medición AFM del perfil de superficie de un sustrato metálico de acuerdo con la ilustración 1 tras el pulido según la invención,
- la figura 5: representación esquemática de una célula de electropulido con dos células parciales y la disposición del sustrato metálico a potencial medio.

45 La fabricación del sustrato metálico de acuerdo con la invención para una disposición de capas a alta temperatura parte de un sustrato metálico texturizado biaxialmente fabricado de manera industrial, por ejemplo en forma de banda o alambre.

50 El sustrato metálico de acuerdo con el ejemplo de realización se compone de una aleación de níquel 14 % en peso de wolframio y 100 ppm de magnesio. El material se fundió en el horno de vacío a continuación se laminó en caliente, por ejemplo a un espesor de 5 mm o 3 mm y a continuación se laminó en frío, preferentemente mediante la reducción del espesor de material con grados de laminación de 5 a 40 % o 10 a 30 %, especialmente con grados de laminación de aproximadamente 20 %, de modo que partiendo del material anteriormente mencionado el espesor de material puede ascender aproximadamente a 80 μ m o a 60 μ m. El grado de laminación corresponde en este caso al grado de deformación en la dirección de espesor de chapa. La conformación en frío ascendía por tanto a $\geq 95\%$ de volumen. La banda obtenida de esta manera puede cortarse por tanto por medio de un rodillo hendedor al ancho deseado. El material obtenido de esta manera se sometió a un recocido a temperaturas por encima de 700 °C a 800 55 °C, especialmente en el intervalo de 850 °C a 1.100 °C para una duración suficiente para la recristalización de por

ejemplo aproximadamente 1 hora o más. Por ello se obtienen sustratos metálicos texturizados a alto grado en los que el ángulo de inclinación medio de las cristalitas unas contra otras puede ascender a ≤ 4 a 5° . Una ilustración de análisis EBSD de una superficie de sustrato de este tipo está representada en la figura 1.

5 La figura 2 muestra una imagen AFM (de microscopia de fuerza atómica) o bien un perfil de superficie de una banda metálica texturizada biaxialmente fabricada de manera industrial de acuerdo con la figura 1, en la que pueden distinguirse un gran número de rasguños profundos y trazas de laminación sobre la superficie de sustrato metálico. La rugosidad tras el laminado se determinó por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM) con Rms de aproximadamente 19 nm, el área de medición ascendía en este caso a $20 \times 20 \mu\text{m}$.

10 Además se ha comprobado que las capas de amortización depositadas de acuerdo con la figura 2 sobre las superficies de sustrato metálico de acuerdo con la figura 2, especialmente al emplear deposición de solución química solamente producen capas amorfas o poco orientadas. Así la figura 3, curva 1 muestra un diagrama de difracción de rayos de una capa de amortiguación de zirconato de lantano depositada sobre una superficie de sustrato metálico de acuerdo con la figura 1 fabricada de acuerdo con el ejemplo 1 del documento DE 102004038030 B4 o el ejemplo 3 (página7) del documento DE 102004041053 A1.

15 De acuerdo con la invención de acuerdo con el ejemplo según la invención, para generar sustratos metálicos texturizados biaxialmente que son adecuados para el crecimiento epitáctico de capas de amortiguación y de otras capas para fabricar disposiciones de capas de superconductor a alta temperatura se emplearon los sustratos metálicos descritos anteriormente de acuerdo con la figuras 1, 2 con la estructura de superficie mostrada.

20 La superficie de sustrato se sometió en primer lugar a una limpieza, que sin embargo en determinadas condiciones no es obligatoriamente necesaria. La limpieza puede realizarse como limpieza por ultrasonido, por ejemplo con disolventes, especialmente disolventes orgánicos como alcoholes, cetonas, ácidos orgánicos, especialmente ácidos carboxílicos como por ejemplo ácido propiónico y similares. Alternativa o adicionalmente pueden realizarse también métodos de limpieza físicos como limpieza por plasma UV.

25 Seguidamente a la limpieza realizada en caso necesario la superficie de sustrato metálico se somete a un tratamiento de pulido, de acuerdo con el ejemplo de realización a un tratamiento de pulido electroquímico.

30 El electropulido puede realizarse en un baño de pulido ácido. El baño de pulido puede contener uno o varios de los ácidos seleccionados del grupo de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácidos orgánicos, especialmente ácidos carboxílicos. En el caso presente el baño de pulido se compuso de los componentes principales ácido sulfúrico/ácido ortofosfórico (electrolito (E 260) de la empresa Poligrat GmbH, Múnich). Se alcanzaron resultados comparables con electrolitos a base exclusivamente de ácidos orgánicos, por ejemplo el electrolito E520 de la empresa Poligrat.

35 El baño de pulido puede estar construido como se representa en la figura 5. El espacio de cátodos KR (célula parcial 1) puede estar separado con el cátodo K del espacio de ánodos AR (célula parcial 2) con el ánodo A a través de la pared divisoria T. La pared divisoria puede presentar una hendidura S que puede cerrarse por el sustrato metálico M que va a electropulirse, que en este caso es una banda metálica. El sustrato metálico separa por tanto el espacio de ánodos y el espacio de cátodos preferentemente al menos sustancialmente de manera estanca a líquidos, estando dispuesto un lado exterior 01 del sustrato metálico en el espacio de ánodos y otro o bien el lado superior 02 enfrente del sustrato metálico en el espacio de cátodos. La corriente de electrolisis atraviesa por tanto la banda metálica, especialmente el lado superior de sustrato metálico que va a electropulirse en el espacio de ánodos.

Se recristalizaron dos muestras del material obtenido de tal manera con procesos diferentes:

40 Muestra A:

Recocido de una muestra de 1 m bajo 100 % de hidrógeno durante una hora a 1000°C en un horno tubular de laboratorio en el funcionamiento discontinuo.

Muestra B:

45 Recocido de 10 m en un horno tubular continuo con una velocidad de paso de 2 m/h y un tiempo de espera de una hora a 1050°C y una atmósfera reductora de por ejemplo 100 % de hidrógeno.

Muestra C:

Para mejorar el manejo y para impedir adherencias a altas temperaturas se recubrió una banda de 100 m de largo con una suspensión con partículas de MgO con un tamaño de $d_{50} \approx 5 \mu\text{m}$. La banda se procesó a continuación como la muestra B.

50 Las dos muestras A y B mostraron resultados EBSD muy buenos (Electron Back Scattering Diffraction). En las dos muestras el porcentaje de los puntos de medición (MP) se situó dentro del 10 % de orientación errónea en más del 99 %, el porcentaje MP se situó dentro del 5 % de orientación errónea en más del 80 %. El grado de indicación de las dos muestras ascendió a $> 95 \%$.

La deposición siguiente de las capas de amortiguación de zirconato de lantano ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7\pm x}$) sobre el sustrato metálico tratado de esta manera se realizó por medio del recubrimiento de solución química, por ejemplo en el procedimiento de inmersión. El recubrimiento se realizó en cada caso como recubrimiento estándar

5 Como solución de recubrimiento se empleó propionato de lantano (III) y propionato de zirconio (IV) en una solución 0,4 molar en ácido propiónico en cada caso. Alternativamente puede emplearse dado el caso también una solución de pentanodionato de lantano (III) y pentanodionato de zirconio (IV) en una solución en cada caso en acetilacetato, por ejemplo en cada caso en una solución 0,2 molar con respecto a $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

10 A continuación se realizó un secado aplicando temperatura elevada para un espacio de tiempo suficiente, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 100 a 500 °C, por ejemplo de 100 a 350 °C o aproximadamente de 150 a 200 °C. El secado (sin descomposición) se realizó al aire. Seguidamente al secado se llevó a cabo una cristalización del material de capa de amortiguación, por ejemplo en 1000 a 1050 °C bajo condiciones reductoras, por ejemplo bajo mezcla de hidrógeno y nitrógeno (1 a 5 % de volumen H_2 en N_2). La duración de cristalización ascendió a 45 min.

15 En general el recubrimiento puede realizarse también por ejemplo de acuerdo con el ejemplo 1 (página 6) del documento DE 102004 038 030 B4 o el ejemplo 3 del documento DE 10 2004 041 053 A1.

Los recubrimientos y procesos de recocido se realizaron o bien en muestras cortas (10 cm) o continuamente en bandas de hasta 10 m de longitud. Los resultados fueron comparables en los dos procedimientos.

20 Las capas de amortiguación de zirconato de lantano obtenidas de esta manera no estaban orientadas ni texturizadas en ninguna de las dos muestras (se obtuvieron diagramas de difracción de rayos de acuerdo con la figura 3, curva 1).

La muestra C no pudo analizarse ni recubrirse de manera útil debido al recubrimiento con MgO .

A continuación las muestras anteriormente descritas A, B y C se sometieron alternativamente a un procedimiento de acuerdo con la invención.

25 Las dos muestras se limpiaron en primer lugar en un baño ultrasónico, por ejemplo empleando disolventes orgánicos como isopropanol, acetona o similares. Según el ejemplo de realización se realizó en primer lugar una limpieza con isopropanol, a continuación con acetona. El tiempo de espera en el baño de ultrasonido ascendió en cada caso a 5 min. Una muestra adicional C se atacó químicamente, adicionalmente a la limpieza anteriormente descrita en el baño de ultrasonido con un ácido orgánico, por ejemplo ácido propiónico (al 10 %) en una duración de aproximadamente 10 min. La limpieza de las dos muestras B y C se realizó en un aparato de paso, la limpieza de la muestra A en el funcionamiento discontinuo. Todas las muestras A, B, C se pulieron a continuación en una instalación de electropulido continua. El pulido se realizó con un electrolito ácido, por ejemplo a base de ácido sulfúrico-ácido fosfórico-ácido cítrico con una composición preferida de 25 a 40 % de ácido sulfúrico, de 50 a 70 % de ácido fosfórico y 1 a 20 % ácido cítrico. La temperatura de baño ascendió a de 40 a 50 °C, la densidad de corriente 15 A/dm^2 . El electropulido se realizó durante un espacio de tiempo de aproximadamente 1 min. El electropulido se realizó en la disposición del sustrato metálico texturizado biaxialmente a un potencial medio sin que esto sea siempre obligatoriamente necesario (para la disposición de la célula de electropulido véase la figura 4). La corriente de electrolisis se acopló en este caso a través de todo el lado trasero de banda en la banda de manera que a través de la banda la célula de electropulido se dividió en dos células parciales.

40 Todas las muestras A, B, C mostraron después de este tratamiento una rugosidad de $R_{\text{m}} \leq 10 \text{ nm}$ (medición por medio de microscopio de fuerza atómica AFM, área de medición $10 \times 10 \mu\text{m}$).

Los análisis EBSD de estas muestras correspondieron a los de antes del pulido en cuanto a la tasa de indicación de la superficie de sustrato metálico.

En todas las muestras A, B, C se llevó a cabo como anteriormente un recubrimiento estándar, en ninguna de las muestras pudo obtenerse una capa de amortiguación de zirconato de lantano orientada.

45 Según una variante adicional las muestras A, B, C electropulidas como se describió anteriormente tras el electropulido se sometieron a un nuevo recocido. El recocido se realizó a 1000 °C bajo atmósfera reductora, por ejemplo 100 % de hidrógeno. La muestra A se recoció en un horno discontinuo de laboratorio. El recocido se realizó con un tiempo de calentamiento de una hora y un tiempo de enfriamiento de dos horas sin tiempo de espera a 1000 °C. Las muestras B y C se recoció en una instalación de recocido continuo también bajo una atmósfera reductora, por ejemplo de 100 % de hidrógeno. El tiempo de espera a la temperatura máxima ascendió a aproximadamente de 1 a 5 min. La temperatura máxima ascendió a entre 850 y 1.100 °C. En este intervalo de temperatura se produjeron resultados comparables para diferentes muestras.

55 En todas las muestras A, B, C se llevó a cabo un recubrimiento de amortiguación bajo las condiciones estándar invariables, anteriormente descritas. En todas las muestras pudo comprobarse ahora una capa de amortiguación de zirconato de lantano cristalina y orientada. El diagrama de difracción de rayos está representado en la figura 3, curva

1, la diferencia con la curva es manifiesta. El crecimiento epitáctico deseado de la capa de zirconato de lantano puede deducirse de la desaparición del pico de textura errónea a $28,6^\circ 2\theta$. La altura del reflejo [222] a $28,6^\circ 2\theta$ es una medida directa para la calidad de la transferencia de textura. En el caso ideal debe poder detectarse solamente el reflejo [004] a $33,2^\circ 2\theta$. Los análisis EBSD correspondieron fundamentalmente a aquellos de los del sustrato metálico, comprobándose un empeoramiento reducido de los valores de $< 5\%$ tal como es habitual para los procesos de recubrimiento químicos.

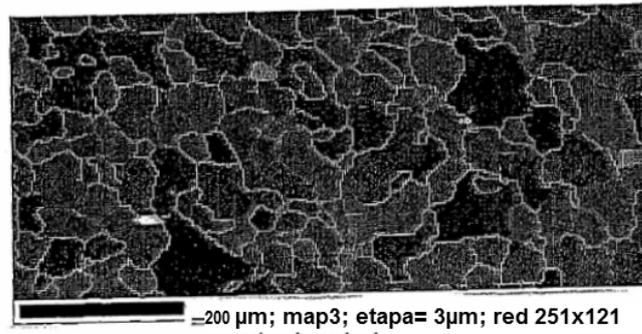
Las mediciones RHEED de los sustratos metálicos después del nuevo tratamiento de recocido mostraron, a diferencia de las muestras electropulidas sin tratamientos de recocido de este tipo, una recristalización de las capas atómicas más superiores del sustrato metálico.

- 10 Sobre las capas de amortiguación fabricadas de acuerdo con la invención de las muestras A, B, C pueden aplicarse una o varias capas de amortiguación adicionales, pudiendo ser el material de las capas de amortiguación adicionales aplicadas en cada caso, independientemente entre sí, el mismo material de amortiguación que el de la primera capa de amortiguación aplicada de acuerdo con la invención, u otro material. Directamente sobre la capa de amortiguación aplicada de acuerdo con la invención o sobre una capa de amortiguación adicional depositada puede estar aplicada una capa de superconductor a alta temperatura, por ejemplo de un material YBCO o de otro material superconductor a alta temperatura cerámico, como por ejemplo un material HTS BiCaSr. La invención comprende las disposiciones de capas adicionales fabricadas de esta manera.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de un sustrato metálico texturizado biaxialmente con una superficie metálica, en el que el sustrato está adaptado para la fabricación de una disposición de capas de superconductor a alta temperatura (HTS) y en el que la superficie metálica está adaptada para depositar epitácticamente sobre ella una capa de la disposición de superconductor a alta temperatura, en donde
- se fabrica un sustrato metálico texturizado biaxialmente,
 - la superficie de sustrato metálico se somete a un tratamiento de pulido que se realiza como electropulido hasta una rugosidad de superficie $Rms \leq 15$ nm,
 - 10 - y el sustrato metálico tras el tratamiento de pulido se somete a un recocido posterior antes de que se realice opcionalmente un posterior recubrimiento bajo deposición epitáctica de una capa de la disposición de capas HTS, realizándose el recocido posterior a una temperatura de ≥ 850 °C.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el electropulido se realiza con una disposición del sustrato metálico que va a pulirse a un potencial medio.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el electropulido se realiza con una densidad de corriente de 2 a 80 A/dm^2 .
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** antes del pulido se realiza un ataque químico de la superficie empleando ácidos orgánicos.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el electropulido de la sección de superficie correspondiente se realiza durante un espacio de tiempo de ≤ 15 min.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el recocido posterior se realiza a una temperatura adecuada durante un espacio de tiempo suficiente, de manera que se produce una recristalización de la superficie de sustrato metálico.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el recocido posterior se realiza durante un espacio de tiempo de ≤ 15 min respecto a la sección de superficie correspondiente.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el recocido posterior se realiza bajo una atmósfera reductora.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el recocido posterior se realiza de tal manera que la superficie es al menos parcialmente cristalina por análisis RHEED.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el sustrato es una aleación a base de níquel y/o cobre.
11. Procedimiento para la fabricación de una disposición de capas de superconductor a alta temperatura (HTS) o de un producto previo (disposición de capas que no comprende una capa HTS), en el que sobre un sustrato metálico texturizado biaxialmente y fabricado por medio del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 se aplica directa o indirectamente en cada caso epitácticamente una capa de amortiguación y/u otra capa intermedia y/o una capa de superconductor a alta temperatura y porque la capa de amortiguación o la capa intermedia y/o la capa HTS se aplica mediante recubrimientos de solución químicos.
- 35 12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** una capa de amortiguación se aplica epitácticamente sobre el sustrato metálico que crece sobre él cristalográficamente en disposición girada con respecto al sustrato metálico.
- 40 13. Sustrato metálico texturizado biaxialmente o disposición de capas fabricados de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.

Figura 1



Textura de superficies

RABITs cubo

Ni puro (99%)

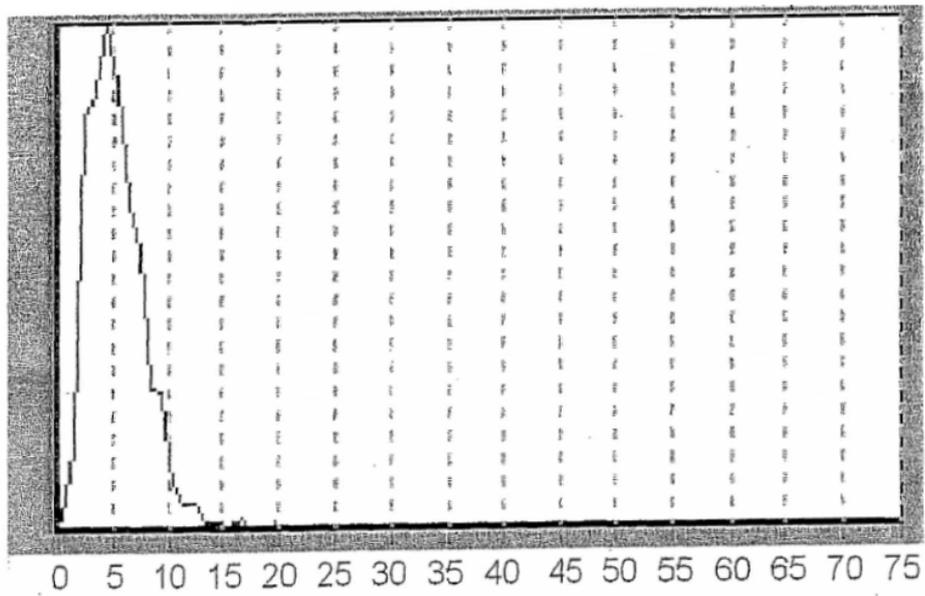
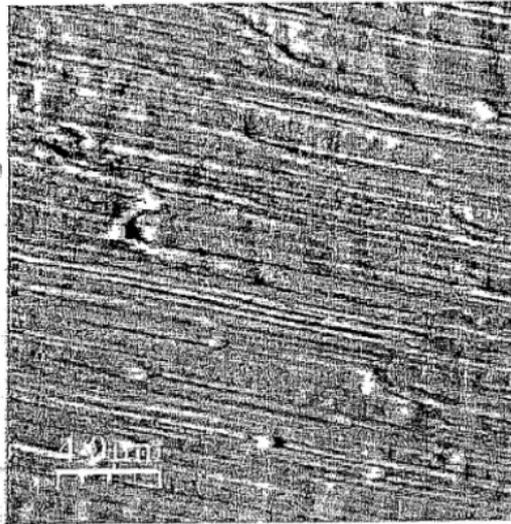
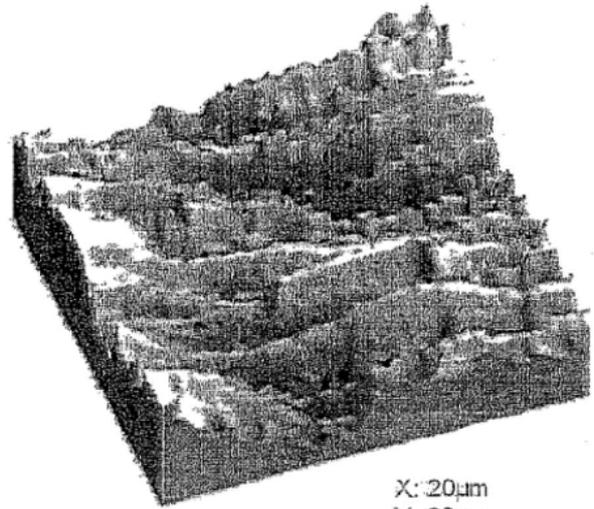


Figura 2



4,0 μm



X: 20μm
Y: 20μm
Z: 80,2nm

Figura 3

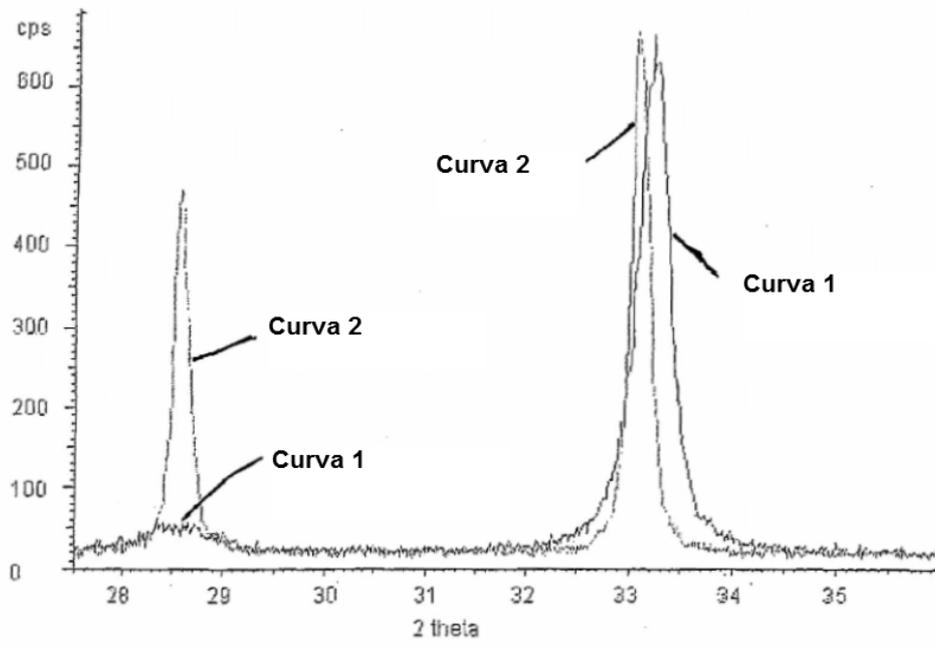
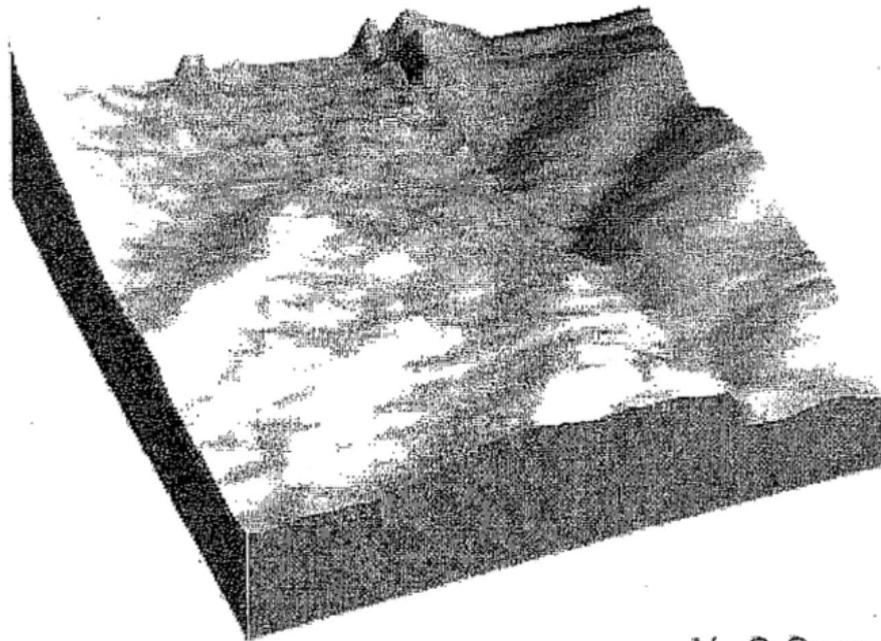


Figura 4



X: 9,9 μ m
Y: 9,9 μ m
Z: 51,2nm

Figura 5

