

## Dépôt de couches minces par photoablation

A. Catherinot, B. Angleraud, J. Aubreton, C. Champeaux, C. Germain et C. Girault

*Equipe Plasma, Laser, Matériaux, LMCTS URA 320, Faculté des Sciences, 123 avenue A. Thomas, 87060 Limoges cedex, France*

**Résumé :** Les méthodes de dépôt de couches minces connaissent actuellement un développement important, du fait des succès spectaculaires qu'elles ont permis d'obtenir pour les supraconducteurs à haute température critique. Malgré ces résultats, les phénomènes mis en jeu restent encore très mal compris. Après un exposé rapide des principes du dépôt de couches minces par photoablation et des phénomènes mis en jeu lors du transport des espèces éjectées de la cible au substrat, nous présentons des résultats expérimentaux concernant le diagnostic du panache de photoablation et le dépôt de couches minces YBaCuO, carbone et PZT.

### 1. INTRODUCTION

Lorsqu'un rayonnement laser irradie un matériau avec une densité de puissance suffisamment élevée, on observe qu'une certaine quantité de matière est éjectée dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible. Il se forme alors un "panache" souvent lumineux ("panache plasma") au dessus de la surface du matériau. Ce phénomène peut être mis à profit pour déposer une couche du matériau considéré sur un substrat placé en vis-à-vis de cette cible.

Ces dernières années, cette méthode d'élaboration a connu un développement important, du fait des succès spectaculaires qu'elle a permis d'obtenir pour déposer des couches minces de supraconducteurs à haute température critique [1 - 5]. Malgré ces résultats, les phénomènes mis en jeu restent encore très mal compris. En effet, on constate que les distributions en composition et en épaisseur des couches déposées sont très différentes de celles observées pour les méthodes "classiques" d'évaporation. Enfin il est possible "d'agir" sur la composition chimique de la matière éjectée pendant son transport [6], en choisissant judicieusement la nature et la pression de l'atmosphère ambiante.

Nous nous intéressons depuis plusieurs années au dépôt de divers matériaux par photoablation et de nombreux résultats ont été obtenus, notamment sur l'élaboration de couches minces supraconductrices YBaCuO, de matériaux ferroélectriques de type PZT ainsi que de films de carbone ultra-dur. Ces travaux ont tous été menés à l'aide de lasers à excimères travaillant à 248nm (KrF).

## 2. APPROCHE THEORIQUE

On peut décomposer les phénomènes mis en jeu en quatre étapes successives :

1/ L'interaction du rayonnement avec le matériau et conduisant à l'ablation de matière.

2/ Les premiers instants de l'éjection de matière et l'interaction éventuelle du nuage de vapeur avec le rayonnement laser jusqu'à la fin de l'impulsion.

3/ La détente adiabatique du "nuage de plasma" qui débute après la fin de l'irradiation et le transport des espèces jusqu'au substrat. Cette étape, pendant laquelle les particules éjectées peuvent réagir avec l'atmosphère ambiante, joue un rôle déterminant sur la croissance de couches réalisées par photoablation.

4/ La croissance du film.

Dans ce qui suit, nous allons examiner plus en détails les points 2/ et 3/.

Lorsqu'on cherche à déposer des couches par photoablation, le "taux d'évaporation" est toujours relativement élevé et l'épaisseur de cible vaporisée dépasse quelques monocouches. On observe que l'équilibre translationnel n'est atteint dans la vapeur qu'au delà de quelques libres parcours moyens [7]. L'étude de ce problème a fait l'objet de nombreux travaux, basés essentiellement sur l'approche proposée initialement par Anisimov [8], en terme de la formation d'une couche de Knudsen, reprise et étendue par différents auteurs [9 - 15]. Cette approche permet de montrer d'une part, que le nuage de particules qui quittent la couche de Knudsen part avec une vitesse de centre de masse  $u$  et d'autre part, qu'une proportion importante ( $\approx 20\%$ ) des particules issues de la cible  $y$  retournent, proportion qui dépend de la masse et du nombre de degrés de liberté des particules considérées. Ces observations ont évidemment des conséquences sur le transport des espèces dans le panache et les problèmes relatifs à la composition chimique de la couche déposée.

On peut donc considérer que les particules qui ont franchi la limite de la couche de Knudsen ont une fonction de distribution Maxwellienne dans le repère du centre de masse se déplaçant à la vitesse  $u$ . Deux cas peuvent maintenant se présenter suivant la valeur de la fluence.

En effet, lorsqu'on irradie un milieu gazeux (déjà faiblement ionisé du fait de sa température élevée et des électrons libres créés par émission thermoélectronique), celui-ci est susceptible d'absorber du rayonnement par bremsstrahlung inverse, ce qui a pour effet de "chauffer" le gaz d'électrons, phénomène auquel peut s'ajouter la création d'espèces chargées par photoionisation à partir d'états excités (dans le cas d'irradiation U.V. notamment). Ces électrons sont alors susceptibles de créer d'autres électrons libres par collisions ionisantes et lorsque la fluence laser est suffisamment élevée, cela peut conduire à un phénomène d'avalanche d'ionisation très rapide, aboutissant à la formation, dans la vapeur, d'un plasma fortement ionisé absorbant au rayonnement incident. On peut alors supposer que ces phénomènes conduisent à la formation d'un milieu plasma "isotherme" en expansion. Cette étape cessera avec la fin de l'impulsion laser. Cette approche, basée sur les travaux initiaux de Dawson [16], a été développée récemment par Singh et Narayan [17, 18].

Pour des fluences plus faibles, ce phénomène d'avalanche d'ionisation n'aura pas le temps de se développer complètement pendant la durée de l'impulsion laser, et nous pourrions considérer la vapeur comme pratiquement transparente au rayonnement incident. Ce problème a été traité notamment par Kelly [9 - 12], Knight [13, 14] et Kools [19, 20] en terme d'une expansion adiabatique que l'on peut considérer, dans cette phase, comme monodimensionnelle du fait des gradients beaucoup plus élevés dans la direction perpendiculaire à la surface (oz) que dans les directions transverses.

L'étape suivante du transport de la matière éjectée consiste en une expansion adiabatique à trois dimensions [16 - 20]. Cette étape est déterminante pour estimer la distribution du flux de particules arrivant sur un substrat placé en vis à vis de la cible et par conséquent, les phénomènes intervenant dans la croissance d'une couche réalisée par photoablation et notamment la distribution en épaisseur de la dite couche.

Dans des conditions asymptotiques ( $t \rightarrow \infty$ ), la distribution spatio-temporelle des espèces dans la "bulle" de matière éjectée peut s'écrire [20] :

$$n(x,y,z,t) = \frac{N_T m^{3/2}}{(2\pi k)^{3/2} (T_x T_y T_z)^{1/2} t^3} \exp\left(-\frac{m}{2k} \left(\frac{x}{t}\right)^2 + \frac{1}{T_y} \left(\frac{y}{t}\right)^2 + \frac{1}{T_z} \left(\frac{z-u}{t}\right)^2\right) \quad (1)$$

Où les "températures"  $T_x$ ,  $T_y$  et  $T_z$  sont caractéristiques des vitesses d'expansion de la matière éjectée dans les trois directions et vérifient la relation asymptotique :

$$T_x + T_y + T_z = \frac{2}{\gamma - 1} T_0 \quad (2)$$

$T_0$  est la température à la fin de l'étape précédente. Ces relations permettent de calculer la distribution angulaire d'intensité de matière éjectée sous la forme [20]:

$$I(\theta) \cong \cos^p(\theta) \quad (3)$$

En supposant le système axisymétrique ( $T_x = T_y$ ) on trouve pour l'exposant  $p$  l'approximation suivante [20] :

$$p = 3,9 \left(1 + 2\left(\frac{Z_0}{X_0}\right)^{1,2}\right)^{3/4} * \left(\frac{X_0}{Z_0}\right)^{1,2} \quad (4)$$

Ces approximations théoriques se comparent assez bien aux distributions trouvées expérimentalement [19, 20]. Cependant, il faut se garder d'en tirer des conclusions hâtives quant à la distribution en épaisseur d'une couche déposée par photoablation, le coefficient de collage d'une particule sur un substrat dépendant fortement de divers paramètres tels que la nature et l'énergie cinétique de la particule incidente, et la nature et la température du substrat considéré.

### 3. APPROCHE EXPERIMENTALE ; DEPOT DE COUCHES MINCES PAR PHOTOABLATION

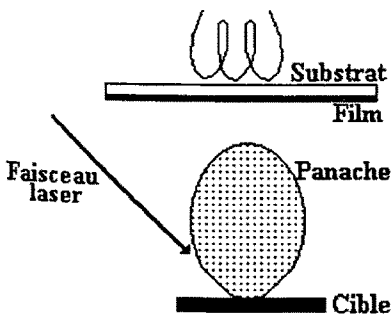


Figure 1: Expérience type de dépôt de couches minces par photoablation.

Le dispositif expérimental mis en oeuvre est présenté schématiquement sur la Figure 1. Le rayonnement d'un laser impulsionnel est concentré sur une cible massive placée dans une enceinte ultra-vide. Cette cible est mise en mouvement de façon à renouveler la surface entre chaque tir laser et assurer

une bonne reproductibilité de l'interaction. Le substrat est placé sur un porte-substrat chauffant et la distance cible-substrat varie typiquement de 3 à 8cm. Un ou plusieurs gaz peuvent être injectés dans l'enceinte pendant l'expérience. L'ensemble est entouré de divers moyens de diagnostic permettant l'analyse du panache plasma.

Des détails concernant ces dispositifs expérimentaux, notamment pour le dépôt de supraconducteurs à haute  $T_c$  peuvent être trouvés dans les Refs. [1 - 3, 21]. Enfin, les couches déposées sont analysées à l'aide de divers moyens de caractérisations et les résultats corrélés aux observations précédentes.

### 3.1 Diagnostic du panache

De nombreux travaux ont été consacrés au diagnostic du "panache" de matière éjectée lors de la photoablation par un rayonnement laser. Ces diagnostics sont basés, pour l'essentiel, sur les méthodes d'analyse suivantes :

- la spectroscopie résolue en temps et/ou spatialement utilisant des photomultiplicateurs à temps de montée très rapide couplés à des analyseurs de signaux transitoires [21 - 24], ou des systèmes du type caméra ICCD [25].
- la spectrométrie de masse et de façon plus large, la détection de particules chargées.

#### 3.1.1 Diagnostic spectroscopique

Les techniques actuelles de spectroscopie résolue en temps permettent de caractériser le "panache plasma" sans difficultés majeures. Ce type d'expérience permet d'identifier les espèces émettrices présentes dans le panache de matière éjectée.

De plus, il est possible de réaliser une analyse spectroscopique résolue spatialement, et ainsi d'étudier l'évolution temporelle de l'intensité du rayonnement émis par une espèce donnée à une position déterminée dans le panaché. Une analyse en temps de vol de ces résultats expérimentaux permet alors de déduire les "vitesses" des espèces considérées dans une direction perpendiculaire à la surface. Ces "vitesses", très élevées ( $\cong 10^4$  m/s pour YBaCuO) peuvent être comparées avec les modèles décrits précédemment. De nombreux résultats concernant le diagnostic spectroscopique du panache créé lors de l'interaction d'un rayonnement laser avec un matériau, pourront être trouvés dans les références [21 - 26].

#### 3.1.2 Diagnostic par spectrométrie de masse et détection de particules

La spectrométrie de masse permet d'obtenir des informations sur les particules n'émettant pas de rayonnement, et d'intéressants résultats peuvent être obtenus sur la composition du panache, comme la présence de grosses molécules et d'agrégats, ainsi que sur les distributions angulaires de ces espèces dans le panache [21, 27, 28 et Refs. citées]. Les résultats obtenus montrent, par exemple, que dans les conditions typiques d'élaboration de couches supraconductrices à haute  $T_c$  YBaCuO (fluence laser  $KrF \cong 3J/cm^2$ ), les ions sont éjectés dans un cône d'angle au sommet de l'ordre de  $10^\circ$ , et que l'intersection de ce cône avec le substrat, détermine la zone d'obtention de couches de bonne qualité.

De nombreux travaux expérimentaux consistant à placer un détecteur de particules chargées en vis-à-vis de la cible, ont été réalisés afin, en particulier, de tester les modèles de vaporisation rapportés ci-dessus. Ceci donne accès à des mesures de "temps de vol" dont on peut déduire l'énergie cinétique des particules détectées [24, 29, 30]. On constate, en particulier, qu'à haute fluence, les distributions en énergie cinétique peuvent être décrites avec une bonne approximation par des "Maxwelliennes déplacées", alors que ce n'est pas le cas à basse fluence. Ces résultats sont consistants avec les descriptions théoriques présentées plus haut.

Ces mesures de "temps de vol" permettent aussi de déterminer les vitesses des particules chargées détectées. A titre d'exemple, nous présentons sur la Figure 2, l'évolution de la vitesse moyenne des ions détectés lors de la photoablation (à 248nm) de cibles de carbone, dans une gamme très large de fluence laser.

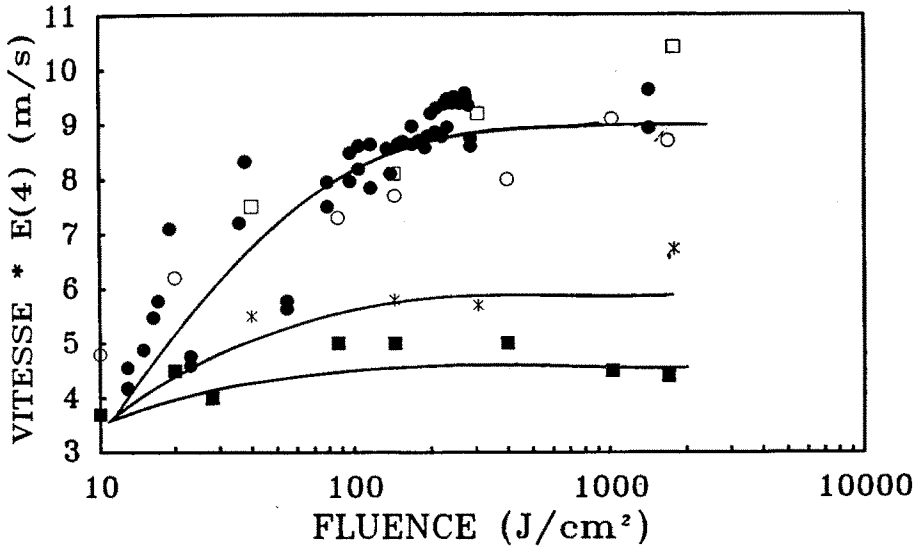


Figure 2 : Vitesses des espèces éjectées mesurée par temps de vol : par détection des particules chargées (●), par spectroscopie résolue en temps pour  $C^+$  et  $C^{++}$ , en considérant soit le maximum d'intensité émise (■,\*) soit le début de l'émission (○, ◇), [21, 30].

### 3.2 Dépôt de couches minces par photoablation

#### 3.2.1 Dépôt de couches minces supraconductrices $YBaCuO$ .

Il s'avère que pour réaliser des couches de bonne qualité, il est nécessaire de bien maîtriser et contrôler les trois étapes suivantes :

- la photoablation de la cible, et notamment les problèmes de recondensation sélective évoqués au §II. En effet, nous avons vu que la formation d'une couche de Knudsen "enrichissait" la surface la de cible en certains éléments chimiques. Des tirs successifs à la même position vont donc vaporiser une cible enrichie en ces composants et au bout de quelques tirs on aboutira à un régime d'équilibre conduisant à une composition dans le panache très voisine de celle de la cible. Nous avons constaté expérimentalement ce phénomène [21, 31], prévu initialement par Kelly [10], et ceci nous a amené à faire un choix sur le couple vitesse de rotation de la cible, taux de récurrence du laser KrF.

- le transport des espèces dans le panache. Les études expérimentales spectroscopiques et de spectrométrie de masse rappelées rapidement au § 3.1, nous ont permis de bien maîtriser le transport des espèces de la cible au substrat, et notamment, d'effectuer un choix sur les valeurs de pression du vecteur oxydant ambiant ( $O_2$  ou mélange  $O_2-O_3$ ), dont la présence est nécessaire pour restaurer la stoechiométrie en oxygène dans la couche déposée [31].

- la croissance de la couche et ses qualités cristallographiques. Pour cela, il est nécessaire de contrôler la "vitesse" de croissance ( $\cong 0,5$  A/tir laser) et par conséquent la fluence laser au niveau de la cible ( $3$  J/cm<sup>2</sup>), ainsi que la température de substrat et l'étape de refroidissement de la couche [31].

Ces différentes étapes ont été maîtrisées [21, 31, 32, 33], ce qui a permis d'aboutir à l'élaboration de couches YBaCuO pseudo-monocristallines, épitaxiées sur substrat MgO (axe  $c \perp$  substrat), dont les caractéristiques typiques sont :  $T_c = 91\text{K}$ ,  $\Delta T_c < 0,3\text{K}$ ,  $J_c > 5 \cdot 10^6\text{A/cm}^2$  et ce, de façon fiable et parfaitement reproductible .

### 3.2.2 Couches minces de carbone ultra-dur

Nous avons développé des travaux du même type afin de déposer des couches de carbone. De la même façon, des études détaillées de la photoablation et du transport d'espèces ont été menées [24, 29, 30], ce qui a permis de déterminer des conditions expérimentales conduisant à l'élaboration de couches de carbone, analogues à celles obtenues par C.B.Collins [34], et possédant des propriétés remarquables. En effet, ces couches semblent amorphes (présence éventuelle de nanocristaux), elles sont constituées essentiellement de carbone hybridé  $sp^3$  (analyses XPS), et présentent des caractéristiques très intéressantes de transmission optique dans l'I.R. (Figure 3), d'indice de réfraction, de dureté (80 GPa) et d'élasticité (module d'Young  $> 1000\text{GPa}$ ) [35].

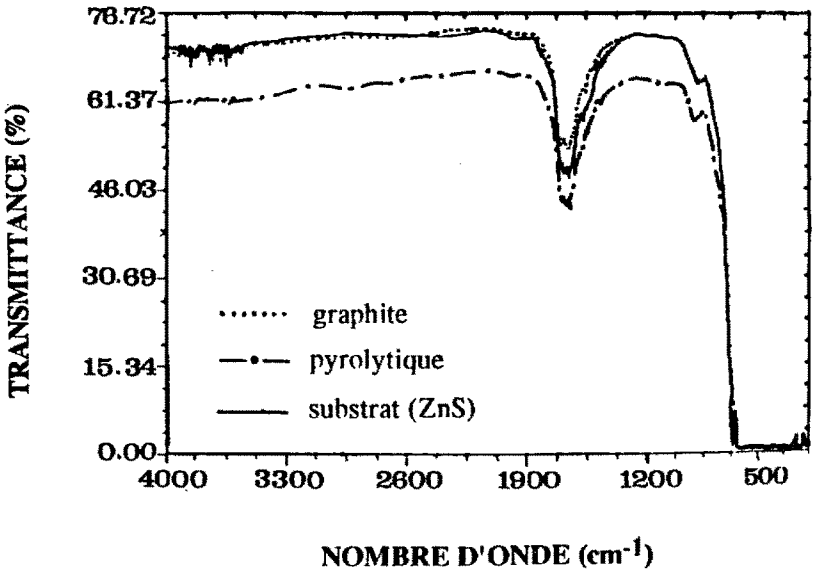


Figure 3 : Spectre de transmission IR pour deux films de carbone déposés dans des conditions identiques ( 5000  $\text{J/cm}^2$ , température ambiante sur substrat ZnS) à partir de deux cibles différentes: graphite et carbone pyrolytique.

Notons que ces résultats sont obtenus à température de substrat voisine de l'ambiante et à titre d'exemple, des couches ont été déposées sur plexiglass. Enfin, suivant la nature du substrat et/ou ses conditions de préparation, ces couches peuvent être extrêmement adhérentes.

### 3.2.3 Couches minces de PZT.

L'élaboration de films de ferroélectrique PZT a été entreprise par la même méthode [21, 36]. Des cibles  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$  ont été utilisées et les dépôts ont été réalisés sur substrats MgO monocristallins nus ou recouverts d'or. Les difficultés sont semblables à celles rencontrées pour déposer des films YBaCuO (oxyde de composition chimique complexe, phase perovskite) et des paramètres similaires ont été choisis pour réaliser les dépôts (fluence laser = 3  $\text{J/cm}^2$ , pression d'oxygène

pendant le dépôt = 0,3mbar, refroidissement naturel sous 330mbar d'oxygène). Afin de résoudre les problèmes liés à la forte volatilité du plomb à haute température, un travail systématique a été entrepris dans le domaine 400-800°C (Figure 4) et les résultats obtenus montrent que la structure perovskite est obtenue dans le domaine de température de substrat 600-650°C.

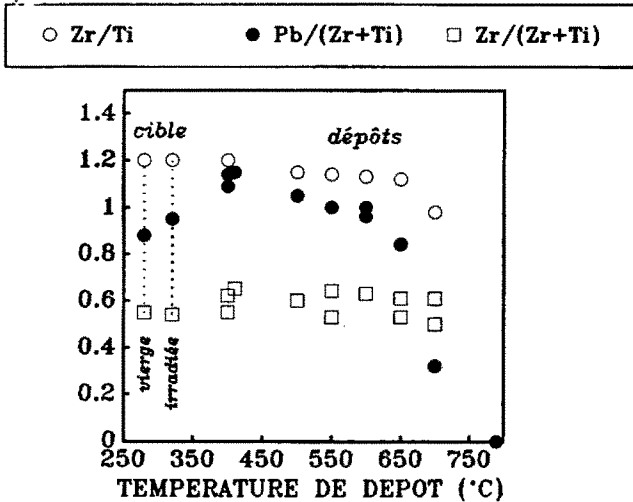


Figure 4 : Influence de la température de substrat (MgO) sur la composition du film de PZT.

#### 4. CONCLUSION

Les résultats présentés montrent que l'ablation par laser à excimères est une méthode particulièrement efficace pour déposer des couches minces. Ces techniques ont permis de déposer avec succès des matériaux très divers et un grand nombre de travaux sur ces sujets peuvent être trouvés dans la littérature. Il n'en reste pas moins que les phénomènes mis en jeu sont encore loin d'être bien compris et de gros efforts théoriques et expérimentaux doivent être effectués pour atteindre un bon contrôle des procédés de dépôt. Enfin, ces méthodes, et ce n'est pas la moindre de leurs potentialités, permettent d'obtenir des matériaux ("diamant amorphe") dont les propriétés sont très prometteuses et laissent entrevoir la possibilité de réaliser des matériaux nouveaux tels que les "structures artificielles".

**Remerciements :** Ces travaux ont été soutenus par la DRET, contrats n° 88-084 et 90-118 ainsi que par le CNRS dans le cadre de l'action incitative d'interface SPI-SC "interaction lumière-matière".

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] I.W.BOYD, E.FOGARASSY, M.STUKE Eds, "Surface processing and laser assisted chemistry", Proc. of Symposium E, E-MRS spring conference, North-Holland, (1990).
- [2] M.STUKE, E.E.MARINERO, I.NISHIYAMA eds, "Material surface processing", Proc. of Symposium B, E-MRS spring conference, (1992).
- [3] E.FOGARASSY and S.LAZARE Eds, Laser ablation of electronic materials, ( North Holland Pub., 1992).
- [4] N.G. DHERE in Physics of Thin Films, Vol. 16, M.H. Francombe and J.L.Vossen Eds, ( Academic Press, N.Y., p 2-143, 1992).

- [5] J.J.POUCH, S.A.ALTEROVITZ, R.R.ROMANOFSKY, A.F.HEPP, Eds., Synthesis and characterisation of high temperature supraconductors, Materials Science Forum Vols 130-132, (Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf Suisse, 1993).
- [6] A.GUPTA, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 7811.
- [7] I.NOORBATCHA, R.LUCCHESI, and Y.ZEIRI, *J.Chem.Phys.* **86** (1987) 5816 ; *Phys.Rev.* **B36** (1987) 4978 ; *J.Chem.Phys.*, **89** (1988) 5251.
- [8] S.I.ANISIMOV, *Sov. Phys. JETP*, **27** (1968) 182.
- [9] R.KELLY and R.W.DREYFUS, *Surf. Sci.*, **198** (1988) 263 ; *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B32**, (1988) 341.
- [10] R.KELLY, *J.Chem.Phys.*, **92** (1990) 5047 .
- [11] R.KELLY, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B46** (1990) 441.
- [12] R.KELLY, A.MIOTELLO, B.BRAREN, A.GUPTA, K.CASEY, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B65** (1992) 187 .
- [13] Ch.J.KNIGHT, *A.I.A.A. Jour.*, **17** (1979) 519.
- [14] Ch.J.KNIGHT, *A.I.A.A. Jour.*, **20** (1982) 950 .
- [15] A.CATHERINOT, D.DAMIANI, C.CHAMPEAUX, C.GIRAULT, "Photoablation par laser", chap. 2 dans Laser de puissance et traitement des matériaux, A.B.VANNES ed. (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1991).
- [16] J.DAWSON, P.KAW, B.GREEN, *The Phys. of Fluids*, **12** (1969) 875 .
- [17] R.K.SINGH and J.NARAYAN, *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 8843.
- [18] R.K.SINGH, O.W.HOLLAND, J.NARAYAN, *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 233.
- [19] J.C.S.KOOLS, E.VAN DE RIET, J.DIELEMAN, *Appl. Surf. Sci.*, **69** (1993) 133.
- [20] J.C.S.KOOLS, PhD Thesis, Eindhoven Univ. of Technology, Eindhoven, (1992).
- [21] A.CATHERINOT, B.ANGLERAUD, J.AUBRETON, C.CHAMPEAUX, C.GERMAIN, C.GIRAULT, Dans Laser processing : surface treatment and film deposition, NATO Series, Profs O.Conde, J.Mazunder et R.Vilar Eds, (Kluwer Academic Publishers, à paraître, 1994).
- [22] C.CHAMPEAUX, D.DAMIANI, C.GIRAULT, P.MARCHET, J.AUBRETON, J.P.MERCURIO, and A.CATHERINOT, p 141-165 dans Ref. 3.
- [23] C.GIRAULT, D.DAMIANI, C.CHAMPEAUX, J.AUBRETON and A.CATHERINOT, p 163-174 dans Ref. 5.
- [24] C.GERMAIN, C.GIRAULT, J.AUBRETON and A.CATHERINOT, *Appl. Surf. Sci.*, **69** (1993) 359.
- [25] D.B.GEOHEGAN p 73-88 dans Ref. 3.
- [26] C.GIRAULT, D.DAMIANI, J.AUBRETON, A.CATHERINOT, *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 2035 ; *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989) 182 ; C.GIRAULT, D.DAMIANI, C.CHAMPEAUX, P.MARCHET, J.P.MERCURIO, J.AUBRETON, A.CATHERINOT, *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990) 1472.
- [27] C.CHAMPEAUX, D.DAMIANI, J.AUBRETON, and A.CATHERINOT, *Appl. Surf. Sci.* **69** (1993) 169.
- [28] D. DAMIANI, Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 27 juin 1991.
- [29] C.GERMAIN, C.GIRAULT, R.GISBERT, J.AUBRETON, A.CATHERINOT, *Diam. and Rel. Mat.*, **3** (1994) 598.
- [30] Ch. GERMAIN, Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 26 Nov. 1993.
- [31] C.CHAMPEAUX, Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 15 Oct. 1992.
- [32] C.CHAMPEAUX, P.MARCHET, J.AUBRETON, J.P.MERCURIO, A.CATHERINOT, *Appl. Surf. Sci.* **69** 335.
- [33] P.MARCHET, C.CHAMPEAUX, J.P.MERCURIO, B.FRIT, A.CATHERINOT, *J. Alloys and Comp.*, **195** (1993) 207.
- [34] C.B.COLLINS, F.DAVANLOO, D.R.JANDER, T.J.LEE, H.PARK, J.H.YOU, *J.Appl.Phys.* **69** (1991) 7862 et Refs citées.
- [35] C.GERMAIN, C.GIRAULT, J.AUBRETON, A.CATHERINOT, S.BEC, and A.TONCK, à paraître *Diam. and Related Mater.* (1994).
- [36] C.CHAMPEAUX, P.MARCHET, M.J.M.GOMES, J.P.MERCURIO, A.CATHERINOT, Procée. des Journées de la SEE "Matériaux piezo-pyro-ferroélectriques et leurs applications", Limoges, 8-9 juin 1993.