822

J. KIEEME

Vol. 24, No. 10, pp. 822-833, October 2011 DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2011.24.10.822

대향형 Xe 플라즈마 평판 램프의 방전 및 발광 특성에 관한 수치적 연구

김혁환¹, 이원종^{1,a}

1 카이스트 신소재공학과

Numerical Analysis of the Discharge and Luminous Characteristics of a Planar Type Xe Plasma Flat Lamp

Hyuk-Hwan Kim¹ and Won-Jong Lee^{1,a}

¹ Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

(Received August 2, 2011; Revised September 8, 2011; Accepted September 18, 2011)

Abstract: A Xe plasma flat lamp, which has been noticed as a new eco-friendly LCD (liquid crystal display) backlight, requires the improvement of the luminance and the luminous efficiency although it has several advantages. To improve the performance of a lamp, it is necessary to understand the effects of discharge variables on the luminous characteristics of the lamp. Since it is difficult to diagnose a lamp discharge experimentally, the numerical analysis can be used instead. In this study, the luminous characteristics of a planar type Xe plasma flat lamp were analyzed with the variation of an input voltage and a pulse frequency. The numerical analysis of a lamp discharge was then performed using a RCT (relaxation continuum) model and a LFA (local field approximation) model. The comparison with the experimental results showed that the RCT model is valid for the numerical analysis of the flat lamp. The numerical analysis also showed that the modifications of a high frequency component and a voltage falling rate in the input voltage waveform could improve the luminous characteristics of the lamp.

Keywords: Plasma flat lamp, Luminous efficiency, Discharge, Numerical analysis, RCT

1. 서 론

LCD (liquid crystal display)는 현재 널리 사용되고 있는 대표적인 디스플레이 소자로 자체 발광이 불가능하여 백라이트라는 외부 광원을 필요로 한다. 기존의 LCD 백라이트로는 주로 수은 플라즈마를 이용한 냉음극관 (cold cathode fluorescent lamp, CCFL)이 사용되었다. 수은은 매우 우수한 발광 특성을 보이지만 환경오염을 일으키는 치명적인 단점을 가지며, 또한 선형 광원인 CCFL은 대면적 LCD로의 적용 시

회도 균일도가 떨어지는 단점을 가지고 있어서 새로운 무수은 평면 광원의 개발이 요구된다 [1-4]. 다양한 무수은 평면 광원 중 Xe 플라즈마 평판 램프는 Xe 기체를 사용하여 수은 사용에 의한 문제점을 피할 수 있고, 완전한 평면 형태를 가지며 구조가 단순하여 제작이 용이하다는 장점을 가진다. 그러나 Xe은수은에 비하여 램프의 휘도 및 광효율이 떨어지는 단점이 있어 이에 대한 개선이 요구된다.

Xe 플라즈마 램프의 성능을 향상시키기 위해서는 방전 변수가 램프의 발광 특성에 미치는 영향을 알아 야 하며, 이를 위해서는 플라즈마 특성 진단이 요구 된다. 하지만 평판 램프는 수 μ s 이내에 플라즈마가 생성 및 소멸하는 역동적인 방전 특성을 가져서 플라즈마의 진단이 상당히 까다롭다. 따라서 램프의 분석을 위해서는 수치해석 기법의 도입이 유용하다. 실제로 PDP (plasma display panel) 연구에서는 Xe 플라즈마 방전에 대한 연구에서 수치해석을 통한 방전 특성의 분석이 이루어져 왔다 [5-7]. Xe 플라즈마 평판램프의 방전의 경우에도 수치해석이 일부 수행되었다 [8,9]. 하지만 PDP에서의 수치해석처럼 실제 램프의치수와 동일한 수치해석 치수에서 시공간적 변화에따른 방전 특성의 변화를 살펴볼 수 있는 수치해석은 아직 이루어지지 않은 상태이다. 램프의 방전 공간크기는 PDP의 방전 셸에 비하여 수십 배 이상 크므로 램프 방전의 수치해석 시 소요되는 시간이 훨씬 큰 어려움이 있다.

본 연구에서는 대향형 Xe 플라즈마 평판 램프를 제작한 후, 발광 특성에 대한 연구를 수행하였다. 먼저, 실제 실험을 통하여 인가전압의 형태가 발광 특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 그리고 기존 PDP 관련 수치해석에서 많이 사용되었던 LFA (local field approximation) 모델 [5-7]과 rf plasma 등에서 사용된 RCT(relaxation continuum) 모델 [10-12]을 이용하여 수치해석을 수행하였으며, 이 수치해석 결과를실험 결과와 비교하였다. 또한 수치해석을 이용하여 램프의 광특성을 향상시킬 수 있는 인가전압 파형의개선 방향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

대향형 램프를 제작하여 인가전압 파형의 변화에 따른 발광 특성을 조사하였다. 그림 1에 제작된 대향형 램프의 단면 개략도를 나타내었다. 대향형 램프의후면부분은 소다-라임 유리판 위에 전극, 유전체, 형광체 후막을 차례로 스크린 프린팅 법으로 형성하여제작하였다. 유전체로는 PbO 유리를 사용하였으며 도포 두께는 70 ㎞이다. 2 ㎜ 두께의 램프 전면유리판에는 투명 ITO 전극 층과 형광체 막을 형성시켰다. 대향형 램프의 전면유리판과 후면유리판은 1 ㎜의 간격을 가지며, 램프 내부에는 1.06×10^4 Pa의 Xe 기체를 주입하였다. 제작된 대향형 램프는 155 ㎜ × 87㎜의 발광 영역을 가진다.

램프의 구동에는 양극성 펄스 전원장치를 사용하였으며, 전압 파형은 수십 kHz의 저주파 성분과 약 1 MHz

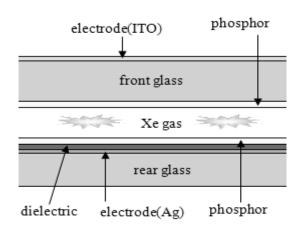


Fig. 1. Schematic cross-sectional diagram of a planar type Xe lamp.

의 고주파 성분이 혼합된 이중 주파수의 형태를 가진다. 이러한 이중 주파수의 전압 파형은 방전 중 생성된 하전 입자가 소멸되기 전에 진동을 유발하여 전자에 의한 기체의 여기효율을 증가시키며, 이에 따라저주파 성분만을 인가한 경우에 비하여 더 높은 광효율을 가질 수 있는 것으로 보고된 바 있다 [13,14]. 입력전압과 주파수를 변화시켜가면서 발생된 광파형은 Hamamatsu社의 C6386-01 포토센서를 통하여 측정하였다.

2.1 수치 해석

램프 내 방전 상태를 분석하고자 대향형 램프에 대하여 수치해석을 수행하였다. 이 때, 수치해석은 그림 2의 구조에서 표 1의 조건으로 수행하였다. 램프 위,

Table 1. Simulation conditions of a planar type lamp.

Simulation conditions		
Electrode type	planar	
Dielectric thickness	each 1 mm	
Dielectric constant	7.3 (Soda-lime glass)	
Gap length	1 mm	
Gas composition	Xe(100%)	
Gas pressure	1.06×10 ⁴ Pa (80 Torr)	
Minimum particle density	$1\times10^2~\mathrm{cm}^{-3}$	
Initial gas temperature	0.0259 eV	
Initial electron temperature	1 eV	

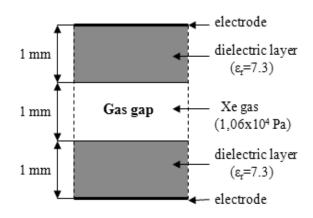


Fig. 2. Schematic diagram of the simulated lamp.

아래의 가장자리에는 방전 유지를 위한 전극이 배치되었으며, 각각의 전극에는 소다-라임 유리와 동일한 7.3의 유전 상수를 가지는 유전체가 1 mm의 두께로 덮여있는 것으로 설정하였다. 그리고 양쪽 유전체 사이에는 1 mm의 간격을 가지는 방전공간이 있으며, 방전공간에는 1.06×10⁴ Pa의 Xe 기체가 존재하는 것으로 설정하였다. 그림 2의 수치해석을 위한 램프의 구조에서는 그림 1에 나타내었던 PbO 유전체 박막층은 고려하지 않았는데, 이는 램프의 정전용량이 대부분 소다-라임 유리판에 의해 결정되기 때문이다.

방전 해석에 사용한 모델로는 LFA 모델 및 RCT 모델이 있는데, 이 두 모델의 차이는 에너지 보존식 의 이용 유무에 따라 나누어진다. LFA 모델에서는 에너지 보존식을 사용하는 대신 각 위치에서의 국부 전계에 대한 기체의 이온화율과 여기율을 계산하여 여 적용한다. 따라서 LFA 모델을 사용할 경우 에너 지 보존식의 계산이 없으므로 수치해석에 소요되는 시간이 짧은 장점을 가지지만 수치해석 결과의 정확 도가 떨어지는 단점을 가진다. 반면에, RCT 모델에서 는 에너지 보존식을 이용하여 각 위치에서의 전자 온 도에 해당하는 유효 전계를 계산한 후 유효 전계에 대한 기체의 이온화율과 여기율을 계산하여 적용한 다. 따라서 RCT 모델을 사용할 경우 에너지 보존식 을 고려하므로 수치해석 결과가 더 정확하지만 수치 해석 시 소요되는 시간이 긴 단점을 가진다. 본 연구 의 경우, LFA 모델의 수치해석 속도는 RCT 모델의 수치해석 속도보다 수십 배 정도 빠른 것으로 나타났 다. 기존 PDP 관련 수치해석에서는 LFA 모델을 많 이 사용하여 왔는데 [5-7], LFA 모델이 PDP 방전 변 수가 미치는 영향을 해석함에 있어서 합리적인 자료를 제공하는 것으로 알려져 있다. 램프의 경우 방전기구가 PDP와 유사하나, 방전 공간의 크기 및 기체의 조성과 압력, 사용되는 인가전압의 범위가 상당히다르므로 LFA 모델의 적용에 대하여 확신할 수가 없다. 따라서 본 연구에서는 LFA 및 RCT 두 모델을모두 사용하여 평판 램프의 방전 해석을 하였으며,이를 실험결과와 비교하여 각 모델의 유효성 정도를 분석하였다.

방전의 수치해석 시, 다음과 같이 기본적으로 전위계산을 위한 Poisson 식, 입자 보존을 위한 연속 방정식, 그리고 입자 유속 계산을 위한 드리프트-확산식들이 사용된다.

$$\nabla \cdot (\epsilon E) = \sum_{j} q_{j} n_{j} \tag{1-a}$$

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_j = S_j \tag{1-b}$$

$$\Gamma_{i} = n_{i}v_{i} = sgn(q)n_{i}\mu_{i}E - D_{i}\nabla n_{i}$$
 (1-c)

여기서 j는 전자 및 이온, 각종 여기종들을 나타내며, n_j , q_j , ϵ , ϵ , Γ_j , S_j , v_j , μ_j , D_j 는 각각 입자 밀도, 전하량, 유전율, 전계, 입자 유속, 입자 생성 함수, 입자속도, 이동도, 확산계수를 나타낸다. 그리고 sgn은 하전 입자의 부호를 의미한다. 이 때, 여기종에 대하여 q_i 와 $sgn(q_i)$ 는 0을 가진다.

LFA 모델은 위의 식으로 구성되며, 유효 전계로서 Poisson 식에서 계산된 전계를 그대로 이용한다. 그러나 RCT 모델에서는 에너지 보존 식에서 파생된 다음과 같은 유효 전계 식을 추가로 포함한다 [10].

$$\frac{\partial [E_{eff}^2 n_e]}{\partial t} = -[E_{eff}^2 - E^2] \frac{n_e}{\langle \tau_e \rangle} - \nabla \cdot [v_e n_e E_{eff}^2] \quad (2)$$

 $E_{\rm eff}$ 는 기체의 이온화율 및 각종 여기율을 계산하기 위한 유효전계이며, $n_{\rm e}$, $E_{\rm re}$ >, $v_{\rm e}$ 는 각각 전자 밀도, 전계, 평균 전자에너지에 대한 이완 시간, 전자속도를 나타낸다. 이 때, $E_{\rm eff}$ 는 평균 전자에너지 $\epsilon_{\rm me}$ 의 다음과 같은 관계를 가진다. $E_{\rm eff}^2 = \epsilon_{\rm me}/(\epsilon\mu_{\rm e} < \tau_{\rm e} >)$ [10].

대향형 램프는 1차원적 수치 해석이 가능할 정도로 구조가 단순하기 때문에 식(1), 식(2)에 대해 유한차

분법 (finite difference method, FDM)을 적용하였는데, 구체적으로 식(1-a)는 semi-implicit법 [15], 식(1-b), 식(2)는 alternating direction implicit법 [16], 식(1-c)는 Scharfetter-Gummel법 [17]으로 이산화를 진행하였다.

수치 해석 시, 이온 및 중성종에 대한 이동도와 확 산 계수는 방전 조건의 변화에 따라 크게 변하지 않 으므로 고정된 값을 사용하였으며, 전자에 대한 이동 도와 확산 계수는 KINEMA社에서 제작된 영차원 Boltzmann 방정식 해석 프로그램인 'BOLSIG' [18]를 사용하여 E/P (E: 전계 강도, P: 기체 압력)의 함수로 계산, 적용하였다.

유전체 표면에서의 입자 유속에 대해서는 다음과 같은 경계 조건을 사용하였다.

Table 2. Reaction rate of various reactions in Xe plasma.

Reaction	Rate	Ref.
Direct ionization and excitation		
$e + Xe \rightarrow Xe^{+} + 2e$	Boltzmann equation	
$e + Xe \rightarrow Xe^{*}(6s[3/2]_{1}) + e$	Boltzmann equation	
$e + Xe \rightarrow Xe^{*}(6s[3/2]_{2}) + e$	Boltzmann equation	
$e + Xe \rightarrow Xe^{**} + e$	Boltzmann equation	
$e + Xe \rightarrow Xe^{***} + e$	Boltzmann equation	
Stepwise ionization		
$e + Xe^* \rightarrow Xe^+ + 2e$	Boltzmann equation	
Penning ionization		
$Xe^* + Xe^* \rightarrow Xe^+ + Xe + e$	$5.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$	25
$Xe^{**} + Xe^{**} \rightarrow Xe^{+} + Xe + e$	$5.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$	25
Dimer ions formation		
$Xe^+ + 2Xe \rightarrow Xe_2^+ + Xe$	2.0×10^{-31} cm ⁶ s ⁻¹	26
Electron-ion recombination		
$Xe_2^+ + e \rightarrow Xe^{**} + Xe$	$3.3 \times 10^{-7} T_e^{-0.5} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$	27
$Xe_2^+ + e \rightarrow Xe + Xe$	1.4×10^{-6} cm ³ s ⁻¹	28
$Xe^+ + 2e \rightarrow Xe^{**} + e$	5.1×10^{-19} cm ⁶ s ⁻¹	29
$Xe^+ + Xe + e \rightarrow Xe^{**} + Xe$	$1.0 \times 10^{-26} \text{ cm}^6 \text{s}^{-1}$	30
$Xe^+ + e \rightarrow Xe + h\nu$	$6.4 \times 10^{-13} T_e^{-0.5} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$	29
Deexcitation		
$Xe^* + e \rightarrow Xe + e$	3.0×10^{-9} cm ³ s ⁻¹	26
$Xe^{**} + e \rightarrow Xe + e$	3.0×10^{-9} cm ³ s ⁻¹	Assumption
$Xe^* + Xe \rightarrow 2Xe$	3.4×10^{-15} cm ³ s ⁻¹	31
$Xe^{**} + Xe \rightarrow 2Xe$	5.0×10^{-11} cm ³ s ⁻¹	Assumption
Neutral kinetics		
$Xe^{**} + Xe \rightarrow Xe^{*} + Xe$	$1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$	32
$Xe^*(6s[3/2]_1) + Xe \rightarrow Xe^*(6s[3/2]_2) + Xe$	$2.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$	33
$Xe^*(6s[3/2]_2) + Xe \rightarrow Xe^*(6s[3/2]_1) + Xe$	$1.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$	33
$Xe^*(6s[3/2]_1) + 2Xe \rightarrow Xe_2^*(0_u^+, v \gg 0) + Xe$	5.3×10^{-32} cm ⁶ s ⁻¹	34
$Xe^*(6s[3/2]_2) + 2Xe \rightarrow Xe_2^*(1_u,0_u,v\approx 0) + Xe$	7.0×10^{-32} cm ⁶ s ⁻¹	35
$Xe_2^*(0_u^+,v\gg 0) + Xe \rightarrow Xe_2^*(0_u^+,v\approx 0) + Xe$	7.0×10^{-11} cm ³ s ⁻¹	34
Spontaneous emission		
$Xe^{**} \to Xe^*(6s[3/2]_1) + h\nu$	$1.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	36
$Xe^{**} \rightarrow Xe^*(6s[3/2]_2) + h\nu$	$1.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	36
$Xe^*(6s[3/2]_1) \rightarrow Xe + h\nu $ (147 nm)	$7.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	Correction
$Xe_2^*(0_u^+, v \approx 0) \rightarrow 2Xe + h\nu $ (173 nm)	$2.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	34
$\operatorname{Xe}_{2}^{*}(1_{u},0_{u},v\approx 0) \to 2\operatorname{Xe} + h\nu \text{ (173 nm)}$	$1.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	34
$\operatorname{Xe}_{2}^{*}(0_{u}^{t},v\gg 0) \to 2\operatorname{Xe} + h\nu \text{ (150 nm)}$	$4.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	37

$$\Gamma_{j} = sgn(q)n_{j}\mu_{j}E + \frac{1}{4}n_{j}v_{th,j} \tag{3-a} \label{eq:3-a}$$

$$\Gamma_e = -n_e \mu_e E + \frac{1}{4} n_e v_{the} - \gamma_{se} \Gamma_{ie} \tag{3-b}$$

 v_{th} 는 각 종들의 열속도이며, v_{se} 와 Γ_{ie} 는 각각 유전체에 입사하는 이온과 여기된 원자들에 의한 이차 전자방출 계수 및 유속을 나타낸다. 그리고 RCT 모델에서는 식(2)의 유효 전계 식에 대해 유전체 표면에서 E_{eff} 가 0인 경계 조건을 적용하였다.

본 연구에서 Xe 이온 및 Xe 여기종에 의한 이차전 자 방출계수(χ)는 0.01을 가정하였다. 수치해석 시 Xe 에 대하여 Xe(ground state), Xe*(6s[3/2] $_1$:resonance level), Xe*(>=6p states), Xe*(<=6p states), Xe*(<=6p states), Xe* 같은 8개의 종을 고려하였다. 표 2는 수치 해석 시 사용된 반응식을 보여주는데, 147 nm의 진공 자외선 발생에 대한 반응계수는 자기흡수를 고려하여 Holstein 식 [19]에 의해수정된 값 $(2.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \rightarrow 7.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1})$ 을 사용하였다.

본 연구에서는 수치해석 모델을 사용하여 인가전압의 크기 및 주파수의 변화가 램프 방전으로부터의 147, 173 nm 진공자외선 발생에 미치는 영향을 살펴보았으며, 이를 위하여 진공자외선 (VUV) 생성효율을 계산하였다. VUV 생성효율은 한 주기의 인가전압 펄스에 대해 발생된 147, 173 nm의 에너지를 입력 전력으로 나눈 값이다. 그리고 VUV 생성효율의 변화를 좀 더 자세히 살펴보기 위하여 한 주기 동안 인가된 전력 중 전자가 획득한 에너지의 분율인 p_1 과 전자가획득한 에너지 중 147 nm를 생성하는 $Xe^*(6s[3/2]_1)$ 와 173 nm의 생성에 관여하는 $Xe^*(6s[3/2]_2)$ 으로의여기반응에 소모된 에너지의 분율인 p_2 를 계산하였다. 수치해석으로 얻은 VUV 생성효율과 실험에서 얻은 광파형의 강도를 비교하여 수치해석 결과를 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

대향형 램프에서 인가전압의 크기 및 전압 펄스 주파수를 변화시키면서 포토센서를 이용하여 램프의 광파형을 측정하였다. 인가전압의 크기를 변화시키는 경우, 인가전압 펄스는 주파수 30 kb, 트리거 (trigger) 신호 on-time 2 μ s의 조건으로 설정되었으며, 트리거 신호

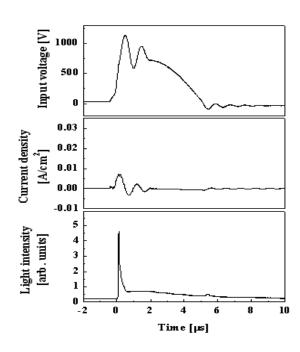


Fig. 3. Voltage, current and light waveforms for trigger voltages (V_T) of 950 V in a planar type lamp.

인가전압 (V_T) 를 850 V에서 1,250 V까지 변화시켰다. 그리고 전압 펄스의 주파수를 변화시키는 경우, V_T 900 V, 주파수 30 kb, 트리거 신호 on-time 3 μ s의 조건을 기준으로 주파수 변화 시에도 동일한 on-time 의 파형을 유지토록 하였으며, 전압 펄스의 주파수를 20 kb에서 50 kb까지 변화시켰다.

그림 3은 V_T가 950 V, 트리거 신호 on-time이 2 μs, 구동 주파수가 30 kHz로 설정되었을 경우, 인가전압 파형 및 방전 시 램프에 흐르는 전류, 램프에서 발생 하는 광파형을 보여주고 있다. 인가전압 펄스의 on-time 초기에 인가전압의 크기가 급격히 증가하면 서 광파형의 피크가 발생하였으며, 인가전압 펄스 전 체에 걸쳐 낮은 강도의 광이 계속 발생함을 볼 수 있 다. Yoon 등의 연구 [20]와 Tachibana 등의 연구 [21]에 따르면 Xe*(6s[3/2]₁)에서 발생하는 147 nm의 진공자외선은 방전 초기에 주로 생성되는 반면에 Xe*(6s[3/2]₂)에서 파생되는 173 nm의 진공자외선은 147 nm의 진공자외선에 비하여 약간 느리고 더 넓은 시간 범위에 걸쳐 생성되는 것으로 나타났다. 따라서 측정된 광파형에서 on-time 초기에 나타나는 광 피트 부분은 주로 147 nm에 의하여 나타나며, 나머지 부분 은 173 nm와 같은 Xe 연속선에 의해 나타나는 것으로

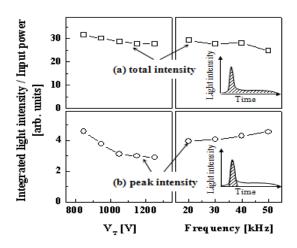


Fig. 4. The luminous efficiency (i.e., the ratio of the intensity of the emitted light to the input power) as functions of V_T and frequency: (a) the total intensity, (b) the peak intensity.



램프의 광효율은 포토센서로 측정된 광파형의 강도 를 입력 전력으로 나눈 값으로 표현된다. 그림 4(a)에 한 주기 동안 측정된 광파형의 총 강도를 한 주기 동 안 입력 전력으로 나눈 램프의 광효율을 방전 조건 함수로서 나타내었다. V_T 변화에 따른 광효율의 변화 를 살펴보면, V_T가 850 V에서 1,250 V까지 증가함에 따라 광효율은 약 13% 정도 감소하였다. 그리고 주파 수의 변화에 따른 광효율의 변화를 살펴보면, 주파수 가 20 kHz에서 50 kHz까지 증가함에 따라 광효율은 약 15%정도 감소하였다. 본 연구에서 제작된 대향형 램프에서는 방전 시 필라멘트 방전이 발생하였다. 반 면에 램프 방전의 수치해석에서는 필라멘트 방전의 효과가 배제되어 있기 때문에, 본 실험 결과와 이후 수치해석 결과를 비교하기 위해서는 방전 변수에 따 른 광효율 변화에서 필라멘트 방전의 영향을 배제할 필요가 있다. 필라멘트 방전에서의 높은 전자 밀도로 인하여 진공자외선의 생성과 관련된 Xe 여기종들은 전자와의 충돌로 이온화되거나 혹은 다른 에너지 준 위로 여기되는 단계적 반응 (stepwise ionization or stepwise excitation)을 겪게 된다 [22]. 특히 173 nm의 진공 자외선 생성과 관련된 준안정상태인 Xe*(6s[3/2]2)는 수명이 길어 단계적 반응의 영향을 크게 받게 되므로 173 nm의 진공자외선 방출은 필라멘트 방전에 의해 감소된다.

따라서 광파형에서 피크 부분을 제외한 나머지 부분의

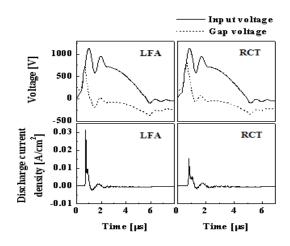


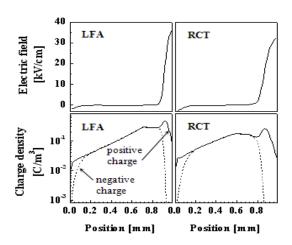
Fig. 5. Applied voltage, gap voltage and discharge current waveforms obtained in the LFA and RCT model as a function of time.

광의 강도는 Xe의 여기율을 반영한다고 볼 수 없다.

반면에 147 nm의 진공 자외선을 발생시키는 Xe*(6s[3/2]₁)는 수명이 매우 짧아 단계적 반응이 일 어날 확률이 매우 적으므로 필라멘트 방전은 147 nm 의 진공자외선 방출에 별로 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 따라서 광파형에서 피크 부분은 단 계적 반응의 영향이 적은 Xe*(6s[3/2]₁)과 주로 관련 되므로, 광파형에서 피크 강도가 필라멘트 방전의 영 향이 배제된 광효율을 보다 정확히 반영하는 것으로 판단된다. 한 주기 동안 측정된 광파형에서 피크 강 도만을 적분한 후, 이를 같은 주기 동안의 입력 전력 으로 나눈 값을 그림 4(b)에 나타내었다. V_T가 850 V 에서 1,250 V로 증가함에 따라 약 37% 정도 감소하 였으며, 주파수가 20 kHz에서 50 kHz로 증가함에 따 라서는 15% 정도 증가함을 보였다.

제작된 램프에 대한 실험과 동일한 조건으로 램프 방전에 대한 수치해석을 수행하였다. 수치해석 시, 인 가전압 파형으로 실제 실험에서 측정된 전압 파형을 적용하였으며, 안정된 방전 상태를 확보하기 위하여 미리 여러 주기의 펄스를 인가하였다.

그림 5는 V_T 950 V에 대한 전원장치로부터의 실제 출력 파형을 적용하였을 경우, 수치해석 모델에 따른 방전 공간에 작용하는 gap 전압과 방전 전류의 시간에 따른 변화를 보여주고 있다. Gap 전압은 방전 공간의 양단, 즉 각 유전체 표면사이의 전위차이며, 순수하게 방전에 관여하는 전계의 크기를 결정한다.



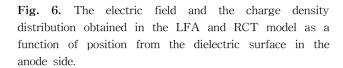


그림 5는 최초 전압 인가 후 약 4 펄스가 지난 다음의 반주기에서의 수치해석 결과이다. 그림 6은 그림 5에서 플라즈마 쉬스 (sheath) 폭이 가장 좁아지는 즉, 이온에 의한 전류 성분이 가장 크게 나타날때의 방전 공간 내 전계 분포 및 전하 밀도의 분포를보여준다. 그래프의 x축은 양극쪽 유전체 표면으로부터 음극 방향으로의 거리를 의미한다.

그림 5에서 LFA 모델이 RCT 모델에 비하여 gap 전압의 변화 및 방전 전류 피크의 발생이 더 빨라짐 을 보였으며, 방전 전류 피크의 크기 또한 더 커지는 것으로 나타났다. 그리고 그림 6에서 보이는 바와 같 이 쉬스의 폭은 LFA 모델에서 RCT 모델보다 상대 적으로 더 좁게 나타났으며, 쉬스 내 양전하의 밀도 및 전계는 더 크게 나타났다. LFA 모델에서는 전계 로부터의 전자에너지의 획득과 각종 충돌에 의한 전 자에너지의 소모가 같은 지점에서 거의 동시에 일어 나는 국부 평형상태를 가정하므로 전자에너지의 유속 을 고려한 RCT 모델에서보다 플라즈마 쉬스 내에서 전자에너지 획득에 대한 기체의 이온화율이 더욱 큰 값을 가진다. 즉, LFA 모델의 경우 쉬스 내 기체 이 온화반응에 대한 유효 전계가 RCT 모델에 비해 더 과장되어 적용된다. 그림 5 및 6의 결과들은 바로 이 러한 LFA 모델의 특성이 반영되기 때문에 나타난 것 이다. 비록 두 모델에서 방전의 시변 특성은 다르게 나타났지만, 방전의 생성부터 소멸까지의 정성적인

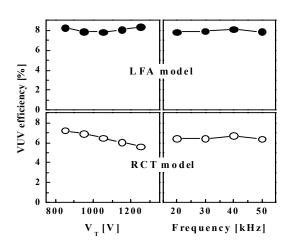


Fig. 7. The VUV efficiency as functions of $V_{\rm T}$ and frequency obtained in the LFA model and the RCT model.

방전의 변화 과정은 두 모델에서 모두 비슷하게 나타 났다.

그림 7은 LFA 모델과 RCT 모델을 이용하여 계산 한 V_T 및 주파수에 따른 VUV 생성효율을 보여주고 있다. 그림 7의 수치해석은 실험 결과인 그림 4와 같 은 조건에서 이루어졌다. 그러나 그림 7의 주파수를 증가시키는 경우에서는 그림 4에서와 동일한 V_T 900 V의 출력 파형을 적용하는 대신 이를 11%만큼 증폭 시켜 수치해석에 적용하였다. 이는 수치해석 시 방전 영역의 설정 및 사용된 반응식들이 실제 램프와는 차 이가 나는 관계로 V_T 900 V의 출력 파형을 적용할 경우 일부 조건에서 방전이 제대로 형성되지 않았기 때문이다. LFA 모델을 사용한 경우, 진공자외선 생성 효율은 그림 7에서 보이는 바와 같이 V_T가 850 V 부 터 1.250 V까지 증가함에 따라 8.2%에서 7.8%로 약 간 감소하다가 다시 8.4%로 증가하였지만, 전체적으 로 거의 일정함을 보였다. 그리고 주파수의 증가에 따라 진공자외선 생성효율은 7.8~8.1%로 거의 일정 하였다. RCT 모델을 사용한 경우, 진공자외선 생성효 율은 V_T가 850 V에서 1,250 V까지 증가에 따라 7.2%에서 5.6%로 감소하였다. 그리고 주파수의 증가 에 따라 진공자외선 생성효율은 6.4~6.7%로 거의 일 정하였다. 램프에서 발생하는 빛은 진공자외선에 의 해서 발생하므로 이 VUV 생성효율과 램프의 광효율 은 비례하는 값을 가지게 된다. 다만 본 연구에서 수 행한 수치해석에는 필라멘트 방전의 영향이 고려되지

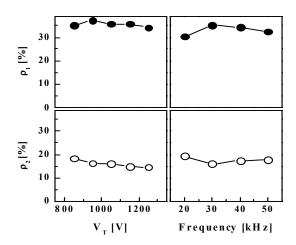


Fig. 8. ρ_1 and ρ_2 as functions of V_T and frequency obtained in the RCT model.

않았다. 따라서 그림 7의 수치해석 결과를 그림 4(b) 의 필라멘트 방전의 영향을 배제시킨 피크 강도를 적분한 경우와 비교하였다. 그 결과 RCT 모델에서는 방전 변수의 영향이 비교적 정확하게 수치해석이 된반면 LFA 모델에서는 그러하지 못하였음을 알 수 있었다. LFA 모델은 모델의 가정 상 전계의 변화가 크게 일어나는 쉬스에서는 큰 오차를 가지게 된다 [23].

PDP의 경우, 플라즈마 쉬스가 형성되어도 유전체표면에서의 charge up에 의해 전계가 차폐되어 쉬스가 빠르게 소멸되므로 결국 쉬스 형성 시의 오차 발생이 상대적으로 적게 작용한다. 그러나 램프의 경우, 인가전압이 커서 유전체 표면에서의 전하 축적에 의해 전계가 차폐될 때까지 소요되는 시간이 PDP에 비해 상대적으로 더 크므로 쉬스 형성에 따른 오차 발생이 상대적으로 크게 작용할 것으로 추측된다. 따라서 램프 방전 시, RCT 모델이 LFA 모델에 비하여방전 해석에 유효하며, 기존 PDP 관련 연구 [5-7]에서 LFA 모델이 많이 사용된 바와는 달리 램프의 경우에는 LFA 모델을 적용하기 힘든 것으로 판단된다.

그림 8은 그림 7의 RCT 모델의 결과에 대한 인가 전력 중 전자가 획득한 에너지의 분율인 ρ_1 과 획득된 전자 에너지 중 147 nm 및 173 nm의 진공자외선 발생원인 $Xe^*(6s)$ 로의 여기에 소모된 에너지의 분율인 ρ_2 를 보여주고 있다. V_T 변화에 따른 ρ_1 과 ρ_2 의 변화를 살펴보면, ρ_1 은 V_T 증가에 따라 약간 감소하는 경향을 나타내었으며 ρ_2 는 18.2%에서 14.5%로 감소하였다. 즉 V_T 증가에 따른 광효율의 감소는 ρ_1 및 ρ_2

의 변화에 의해서 일어남을 알 수 있었다. V_T 의 증가 시, ρ1이 감소하는 것은 인가전압 파형 내 고주파 성 분의 존재에 기인하는 것으로 나타났다. V_T가 낮은 경우 생성된 쉬스에서 이온이 에너지를 획득할 때, 고주파 성분의 감소 구간에 영향을 받아 결국 이온에 너지 획득이 감소하게 된다. 그러나 V_T가 높은 경우 에서는 플라즈마 밀도가 증가하여 이온에너지의 획득 이 상당히 빠른 시간 내에 일어나는데, 이 때 고주파 성분의 감소 구간이 충분한 영향을 주기 전에 이미 이온에너지의 획득이 이루어지므로 결국 이온에너지 의 획득이 상대적으로 증가하게 된다. 참고로 V_T 850 V에서 ρ_1 이 작은 값을 가지는 것은 낮은 V_T 에 따른 상대적으로 낮은 플라즈마 밀도 및 넓은 쉬스 구간의 조건에서 쉬스 경계에서 전자의 최고밀도지점이 이온 의 최고밀도지점에 비해 양극 쪽으로 상당히 떨어져 있으며 이에 따라 쉬스 내 전자 에너지 획득이 상당 히 떨어지는 것으로 나타났기 때문이다. V_T의 증가 시, ρ_2 가 감소하는 것은 V_T 증가에 따라 전자에너지 가 증가하면서 에너지가 상대적으로 자외선 생성원인 $Xe^*(6s)$ 의 생성을 위한 여기반응보다 이온화 반응에 더 많이 소모되기 때문으로 나타났다.

그림 8에서 주파수의 변화에 따른 ρ_1 과 ρ_2 의 변화를 살펴보면, 30 ㎞에서 ρ_1 이 35.2%의 최고값을, ρ_2 가 16%의 최저값을 가졌으며 주파수가 더욱 증가함에 따라 ρ_1 은 점차 감소하였고 ρ_2 는 약간 증가하였다. 주파수의 증가 시, 쉬스 내 이온 밀도가 상대적으로 더크게 증가하고 이에 따라 쉬스에서의 이온에너지 획득이 전자에너지 획득에 비해 더 커지는 것으로 나타나 ρ_1 은 감소하였다. 그리고 이 경우 쉬스에서의 전자에너지 획득이 감소하지만 전자 에너지가 감소하면서에너지가 상대적으로 여기화에 더 많이 소모되어 ρ_2 가 약간 증가하는 것으로 나타났다.

램프의 발광특성은 인가전압의 형태에 영향을 받는다. 따라서 인가전압 형태를 개선함으로써 램프의 광효율을 증가시킬 수 있게 된다. 본 연구에서는 수치해석을 통하여 인가전압 펄스 변화에 따른 램프의 발광특성 변화를 조사하였다. 본 연구에서는 인가전압 펄스 형태 중 고주파 성분의 주파수 및 펄스 말기의전압 감소율 변화가 미치는 영향에 대해 수치해석을 수행하였다.

그림 3에 나타난 것과 같은 인가전압 파형에서 고 주파 성분의 주파수만을 각각 2배, 4배, 8배로 증가시 켜 파형을 변형시켰다. 따라서 고주파 성분의 주파수는

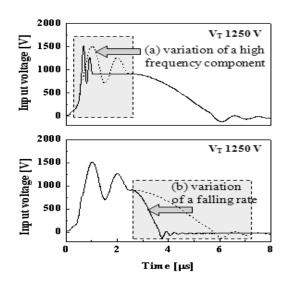


Fig. 9. The applied voltage waveform (a) with the modified high frequency component or (b) with the modified falling rate of the pulse.

원래 약 1 颱이지만, 주파수의 증가에 따라 각각 2, 4, 8 贴가 되도록 하였다. 그림 9(a)에 V_T가 1,250 V 일 때, 고주파 성분의 주파수를 4배 증가시킨 인가전 압 펄스의 형태를 보여주고 있다. 이렇게 변형된 인 가전압 펄스를 이용하여 RCT 모델로 수치해석을 수 행하였다. 그림 10은 고주파 성분의 변화에 따른 VUV 생성효율과 ρ1, ρ2를 보여주고 있다. VUV 생성 효율은 원래의 고주파 성분(1 MHz)에서 V_T의 증가 에 따라 감소하였지만, 고주파의 주파수가 증가함에 따라 VUV 생성효율도 증가하였으며, 이러한 경향은 V_T 가 높을수록 더욱 뚜렷하게 나타났다. 고주파 성분 의 주파수가 8 MHz의 경우에는 V_T 증가에 따라 VUV 생성효율이 오히려 증가하는 경향을 보였다. 고 주파 성분의 주파수 변화에 따른 D1과 D2의 변화를 살펴보면, p1은 고주파의 주파수가 증가함에 따라 증 가하는 경향을 높은 V_T 에서 보인 반면, ρ_2 는 주파수 증가의 영향을 거의 받지 않았다. 따라서 고주파 성 분의 변화에 따른 VUV 생성효율의 변화는 ρ_1 즉 전 자의 에너지 획득에 의해서 임을 알 수 있다.

그림 11은 원래의 인가전압 파형과 고주파 성분의 주파수를 4배 증가시킨 인가전압 파형을 적용하였을 경우, 램프 내 gap 전압의 변화를 보여주고 있다. 이 때, V_T 는 1,250 V이다. 원래의 인가전압 파형에서

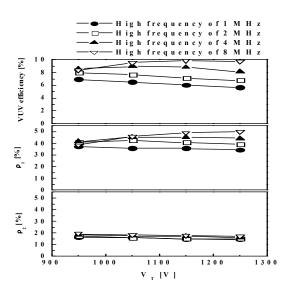


Fig. 10. ρ_1 , ρ_2 and VUV efficiency as a function of V_T for various frequencies of the high frequency component of the pulse.

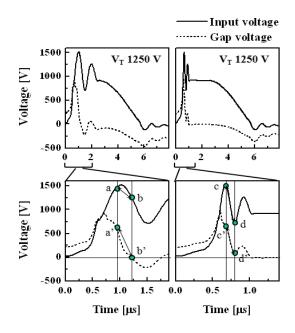


Fig. 11. Applied voltage and gap voltage waveforms for the modification of the high frequency component of the pulse.

이온에너지 획득이 최대인 지점은 a, a'이며, gap 전압이 0 V가 되는 지점은 b, b'로 나타났다. 이 경우, a'-b' 사이의 구간에서 음극 부분에 이온이 축적될

때 고주파 성분의 전압 감소 구간에 의한 효과는 a-b 구간에서의 전압 차이인 약 185 V에 비례하여 작용 함으로써 이온에너지 획득을 줄이게 된다. 이와 마찬 가지로 고주파 성분의 주파수를 4배 증가시킨 인가전 압 파형에서 이온이 축적되기 시작하여 gap 전압이 감소하는 c'-d' 구간에서의 이온 에너지 획득은 고주 파 성분의 전압 감소 구간인 c-d 구간의 전압 차이인 약 806 V에 비례하여 이온에너지 획득이 감소하게 된다. V_T 1,250 V에서는 쉬스 폭의 감소 및 이온 밀 도의 증가가 크게 발생하여 전하 축적 속도가 매우 빨라진다. 따라서 원래의 인가전압 파형에서는 빠른 전하 축적 속도 때문에 고주파 성분의 전압 감소 구 간이 이온에너지 획득에 미치는 영향이 크지 않은 반 면에 고주파 성분의 주파수가 증가한 경우에서는 이 온에너지 획득이 전압 감소 구간의 영향을 받게 되므 로 결국 이온에너지 획득이 상대적으로 감소하게 되 고 ρι이 증가하게 된다. 고주파 성분이 이온 에너지 획득에 미치는 영향은 기존 연구 [13,14]에서 추정한 고주파 성분의 효과와는 약간 다른 관점을 제공한다. 기존 연구 [13,14]에서는 고주파 성분의 존재 시, 하 전 입자가 벽전하로 손실되기 전에 진동이 유발되어 효율적인 여기를 일으킨다고 보았다. 그러나 수치해 석에서 나타난 기구에 의하면 펄스 내 전압 피크의 존재로 인하여 상대적으로 이온에너지 획득이 감소되 므로 고주파 성분이 1 펄스만 존재하여도 광효율의 개선에 상당한 영향을 미칠 수 있는 것으로 생각된 다. 이러한 수치해석 결과로부터 인가전압 파형 내 고주파 성분의 주파수를 증가시키는 방법은 이온에너 지의 획득을 상대적으로 감소시켜 높은 V_T 에서도 높 은 ρ1을 획득할 수 있도록 하며, 결국 램프의 고전력 동작 시, 램프의 광효율을 개선시킬 수 있는 것으로 판단되었다.

PDP의 Xe 플라즈마에 관한 연구에서, 전압 인가 말기에서의 전압 감소율 감소가 자기소거방전에 의하여 광효율 증가를 가져온다는 결과가 보고된 바 있다[24]. 이와 관련하여 본 연구에서도 대향형 Xe 플라즈마 램프에서 전압 인가 말기에서의 전압 감소율에 따른 진공자외선의 발생효율 변화를 연구하였다. 인가전압의 파형은 그림 3에 나타난 인가전압 파형을 기초로 전압 인가 말기에서의 전압 감소율을 각각 2배, 3배, 4배로 증가시켰다. 그림 9(b)에 V_T 1,250 V의 인가전압 필승의 형태를 나타내었다.

그림 12는 전압감소율 변화에 따른 VUV 생성효율

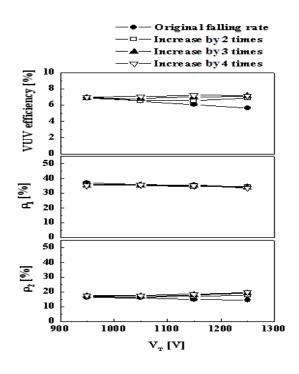


Fig. 12. ρ_1 , ρ_2 and VUV efficiency as a function of V_T for various falling rates of the pulse.

과 ρ_1 , ρ_2 를 보여주고 있다. 원래의 전압 감소율에서는 V_T 의 증가에 따라 VUV 생성효율은 감소하였지만, 전압 감소율이 증가하는 경우에서는 V_T 의 변화에 따른 VUV 생성효율은 거의 일정한 것으로 나타났다.

따라서 높은 V_T 에서 VUV 생성효율이 크게 증가하 였다. p1과 p2의 변화를 살펴보면, p1은 전압 감소율 의 변화에 관계없이 V_T 의 증가에 따라 감소하는 일 정한 경향성을 보였지만, ρ2는 전압 감소율의 증가 시 높은 V_T 에서 증가함을 보여준다. 따라서 전압 감 소율 증가 시 진공자외선 생성효율의 변화는 p2 즉 전자의 여기효율에 주로 영향을 받는 것으로 나타났 다. 수치해석 결과. 전압 감소율의 증가에 따라 전압 인가 말기에서의 자기소거방전이 더욱 강하게 발생하 는 것으로 나타났다. 이 때, 자기소거방전에서의 Xe 여기효율은 주 방전에서의 여기효율보다 상당히 큰 것으로 나타났으며, 결국 이것이 램프 전체의 ρ2를 증가시키는 것으로 파악되었다. 즉, 전압 감소율의 증 가에 따라 높은 p2를 가지는 자기소거방전이 강화되 어 진공자외선의 생성효율이 증가하는 것으로 나타났 다. 이러한 결과로부터 인가전압 파형에서 전압 인가 말기의 전압감소율을 증가시키는 방법은 램프 전체의 ρ_2 를 증가시켜, 결국 램프의 고전력 동작 시 광효율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 대향형 Xe 플라즈마 평판 램프에서 RCT 모델과 LFA 모델을 이용하여 램프 내 방전 및 발광 특성에 대한 수치해석을 수행하였다. LFA 모델을 적용할 경우, 에너지 보존식이 사라짐으로써 RCT 모델에 비하여 수십 배나 빠르게 수치해석을 수행할수 있었다. 그러나 LFA 모델은 PDP의 경우와는 달리 램프의 경우에서는 쉬스 형성에 의한 오차의 영향을 크게 받게 되어, 합리적인 수치해석 결과를 내지 못하였다. 반면에 RCT 모델을 적용할 경우, 실제 실험 결과와 비교하여 보다 정확히 수치해석을 수행할수 있었다. 따라서 Xe 플라즈마 평판 램프에서의 방전 및 발광 특성에 대한 수치해석에는 RCT 모델이 적용되어야 함을 알 수 있었다.

RCT 모델이 적용된 수치해석을 통하여 인가전압 파형을 개선함으로써 램프의 고전력 구동 시 광효율을 개선할 수 있음을 알 수 있었다. 수치해석에서 인 가전압 펄스 내 고주파 성분의 존재는 이온의 에너지 획득을 방해하여 전자의 에너지 획득을 상대적으로 증가시킴으로써, 즉 p_1 (인가된 전력 중 전자가 획득하는 에너지의 분율)을 증가시킴으로써 광효율을 크게 증가시켰다. 또한 인가전압 말기에서의 전압 감소율 증가는 p_2 (전자가 획득한 에너지 중 여기반응에소모되는 에너지의 분율)가 높은 자기소거방전을 일으킴으로써 결국 VUV 생성효율을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

- [1] H. B. Park, S. E. Lee, G. Y. Kim, Y. D. Lee, and K. C. Choi, J. Display Technol., 2, 60 (2006).
- [2] Z. Liu, W. B. Hu, and C. L. Liu, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 38, 2860 (2010).
- [3] H. Kashiwazaki, T. Kajiwara, H. Fujita, and Y. Ohtsu, J. Light & Vis. Env., 34, 10 (2010).
- [4] I. W. Seo, J. C. Jung, B. J. Oh, and K. W. Whang, IEEE Trans. Plasma Sci., 38, 1097 (2010).
- [5] J. Meunier, Ph. Belenguer, and J. P. Boeuf, J. Appl.

- Phys., 78, 731 (1995).
- [6] J. P. Boeuf, C. Punset, A. Hirech, and H. Doyeux, J. Phys., 7, C4 (1997).
- [7] W. J. Chung, B. J. Shin, T. J. Kim, H. S. Bae, J. H. Seo, and K. W. Whang, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 31, 1038 (2003).
- [8] T. Shiga, L. C. Pitchford, J. P. Boeuf, and S. Mikoshiba, J. Phys., D36, 512 (2003).
- [9] H. B. Park, K. Y. Kim, J. H. Hong, Y. J. Lee, H. Hatanaka, Y. M. Kim, and S. J. Im, SID 2002 Int. Symp. Dig. Tech. Papers (Society for Information Display, 2002) p. 1138.
- [10] T. Makabe and N. Nakano, Phys. Rev., A45, 2520 (1992).
- [11] M. Kurihara and T. Makabe, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 27, 1372 (1999).
- [12] M. Kurihara and T. Makabe, J. Appl. Phys., 89, 7756 (2001).
- [13] T. Shiga, S. Mikoshiba, and F. L. Curzon, Rev. Sci. Instrum., 69, 3426 (1998).
- [14] Y. M. Li, C. L. Chen, and H. B. Hsu, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **50**, 913 (2003).
- [15] P. L. G. Ventzek, R. J. Hoekstra, and M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol., B12, 461 (1994).
- [16] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [17] D. L. Scharfetter and H. K. Gummel, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **16**, 64 (1967).
- [18] W. L. Morgan, J. P. Boeuf, and L. C. Pitchford, BOLSIG Boltzmann Solver (freeware): www.siglo-kinema.com /bolsig.htm (1996).
- [19] T. Holstein, Phys. Rev., 72, 1212 (1947).
- [20] C. K. Yoon, J. H. Seo, and K. W. Whang, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **28**, 1029 (2000).
- [21] K. Tachibana, S. Feng, and T. Sakai, J. Appl. Phys., 88, 4967 (2000).
- [22] R. P. Mildren, R. J. Carman, and I. S. Falconer, J. Phys., D34, 3378 (2001).
- [23] A. Salabas, G. Gousset, and L. L. Alves, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **11**, 448 (2002).
- [24] T. Hashimoto and A. Iwata: SID 1999 Int. Symp. Dig. Tech. Papers (Society for Information Display, 1999) p. 540.
- [25] L. A. Levin, S. E. Moody, E. L. Klosterman, R. E. Center, and J. J. Ewing, *IEEE J. Quantum Electron.* 17, 2282 (1981).
- [26] D. J. Eckstrom, H. H. Nakano, D. C. Lorents, T. Rothem, J. A. Betts, M. E. Lainhart, D. A. Dakin, and J. E.

- Maenchen, J. Appl. Phys., 64, 1679 (1988).
- [27] S. Rauf and M. J. Kushner, J. Appl. Phys., 85, 3460 (1999)
- [28] B. K. Min, H. Y. Choi, S. H. Lee, and H. S. Tae, *J. Vac. Sci. Technol., B*19, 7 (2001).
- [29] M. J. Kushner, J. Appl. Phys., 57, 2486 (1985).
- [30] J. W. Shon, Ph. D. *Thesis*, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Champaign (1994).
- [31] J. H. Kolts and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, **68**, 4848 (1978).
- [32] Gen. Inoue, J. K. Ku, and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5760 (1984).

- [33] Y. Salamero, A. Birot, J. Galy, and P. Millet, J. Chem. Phys., 80, 4774 (1984).
- [34] T. D. Bonifield, F. H. K. Rambow, G. K. Walters, M. V. McCusker, D. C. Lorents, and R. A. Gutcheck, J. Chem. Phys., 72, 2914 (1980).
- [35] J. Galy, K. Aouame, A. Birot, H. Brunet, and P. Millet, J. Phys., B26, 477 (1993).
- [36] H. Horiguchi, R. S. F. Chang, and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1207 (1981).
- [37] G. Thronton, E.D. Poliakoff, E. Matthias, S. H. Southworth, R. A. Rosenburg, M. G. White, and D. A. Shirley, J. Chem. Phys., 71, 133 (1979).