

Lawrence Berkeley National Laboratory

Recent Work

Title

A simple method of analyzing the phase transition behavior of a Na-Sn battery using energy-dispersive X-ray spectroscopy

Permalink

<https://escholarship.org/uc/item/9g5428x6>

Journal

Journal of Korean Institute of Metals and Materials, 53(12)

ISSN

1738-8228

Authors

Byeon, YW
Choi, YS
Seo, JH
[et al.](#)

Publication Date

2015-12-01

DOI

10.3365/KJMM.2015.53.12.926

Peer reviewed

에너지 분산형 X-선 분광법(EDS)을 이용한 Na-Sn 배터리 전극재료의 조성 분석기법

변영운^{1,2} · 최용석^{1,3} · 서종현² · 허가현³ · 안재평^{2,*} · 이재철^{1,*}

¹고려대학교 신소재공학부

²한국과학기술연구원 특성분석센터

³한국과학기술연구원 계산과학센터

A Simple Method of Analyzing the Phase Transition Behavior of a Na-Sn Battery Using Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy

Young-Woon Byeon^{1,2}, Yong-Seok Choi^{1,3}, Jong-Hyun Seo², Ka-Hyun Hur³, Jae-Pyoung Ahn^{2,*}, and Jae-Chul Lee^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

²Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Republic of Korea

³Computational Science Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Republic of Korea

Abstract: Anode materials of the Na-Sn battery experience a series of phase transitions during charging and discharging. These phase transitions in many cases are accompanied by a large volume change in the electrode materials, which leads to pulverization, a major source of reducing the battery capacity. In contrast to the rich literature on the phase transition behaviors of the Li-Si battery, those of the Na-Sn battery are much less understood due to experimental difficulties in determining the chemical composition of the phases. In this study, we demonstrate a simple method of analyzing the composition of the reaction compounds of the Na-Sn battery electrodes using energy dispersive X-ray spectroscopy.

(Received March 16, 2015)

Keywords: energy storage materials, diffusion bonding, phase transformation, focused ion beam (FIB), sodiation, Energy-dispersive x-Ray spectroscopy (EDS)

최근 전기에너지의 수요가 증가함에 따라 고용량 배터리의 전극재료가 활발하게 연구되고 있으며, Li-Si계 및 Na-Sn계 합금은 대표적인 고용량 배터리를 구성하는 전극재료이다. 이러한 배터리의 전극재료에서는 방전 과정 중 전기화학 반응에 의하여 이온의 자발적인 확산이 일어난다 [1,2]. 이 과정에서 여러 가지 조성의 합금이 형성되는 상전이가 발생하고, 이러한 상전이는 재료의 큰 부피변화를 수반한다 [3,4]. 전극재료에서 일어나는 부피변화는 배터리가 구동할 때 전극재료의 팽창 및 수축을 유발하고, 이에 따른 전극재료의 균열과괴는 배터리의 성능을 저해하는 주된 원인으로 작용한다. 따라서 고용량 배터리의 실용화를 위해서는 전극재료의 반복적인 충·방전에 따른 부피팽창과 이 원인이 되는 상전이 현상을 규명하는 것이 필수적이다.

여러 가지 상전이/상변태 분석 기법 중 에너지 분산형 X-선 분광법 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)는 합금 및 상의 조성을 쉽고 빠르게 분석할 수 있는 유용한 방법이다. 또한 이 분석기법은 시간에 따라 조성이 변하는 재료에서 조성의 정성 및 정량적인 분석을 가능하게 할 뿐만 아니라, 전자회절 기법을 적용할 수 없는 비정질의 물질에 대해서도 성분분석이 가능하다. EDS 분석 방법이 갖는 이러한 장점에도 불구하고 배터리 전극재료의 반응에 대한 지금까지의 연구에서는 EDS를 활용하지 못했다. 배터리 분야에서 대부분의 연구를 차지하고 있는 리튬이온전지 (Lithium-ion battery, LIB)의 경우 EDS로 Li를 검출할 수 없다는 근원적인 문제가 있기 때문이다. 반면 Na-Sn 합금계의 소듐이온전지 (Sodium-ion battery, NIB)의 경우 EDS로 구성원소를 모두 검출할 수 있음에도 불구하고 EDS를 이용한 상분석 결과는

*Corresponding Author: Jae-Chul Lee, Jae-Pyoung Ahn
[Tel: +82-2-3290-3283, E-mail: jcllee001@korea.ac.kr, jpahn@kist.re.kr]

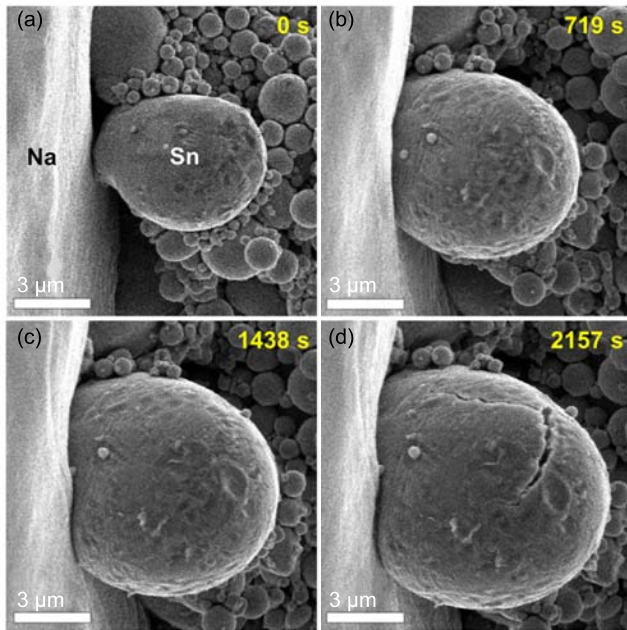


Fig. 1. SEM images showing (a) the pristine Sn particle right after the contact with Na plate and the Na_xSn compound formed as a result of the sodiation for (b) 12, (c) 24, and (d) 36 min.

아직 보고되지 않았다.

Na-Sn 합금계는 1928년 W. Hume-Rothery에 의하여 최초로 상태도가 발표된 이후 [5,6], Na에 대한 Sn의 높은 이론용량 (847 mAh/g)이 주목 받으면서 최근에 이르러서야 배터리용 전극재료로 재조명 받고 있다 [1]. 이 합금계에서 일어나는 상전이(sodiation, 소듐화)현상은 여러 가지 실시간 분석기법을 활용하여 연구되고 있으며, 그 예로 X-선 회절분석법(X-ray diffractometry, XRD), X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 및 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용한 결과가 보고되었다 [7-11]. 그러나 상전이 과정에 대한 지금까지의 주장은 연구자에 따라 서로 다르며 [9-11] 동일한 상전이 거동에 대하여 서로 다르게 해석되는 이유는 전극재료가 갖고 있는 산소에 대한 높은 반응성으로 인하여 정확한 상분석이 어려웠기 때문으로 추측된다. 따라서 상이 빠르게 전이하는 Na-Sn 합금계에서 일어나는 상전이 거동을 좀 더 안정적이고 신속하게 분석할 수 있는 방법을 개발할 필요가 있다. 본 단문에서는 집속이온빔(dual-beam focused-ion beam)을 이용한 실시간 Na 확산 실험을 소개하고, Na-Sn계 음극재료에서 EDS를 사용한 연구가 없었던 이유를 분석하였으며, EDS 분석 과정에서의 문제점을 해결함으로써 빠르고 간편할 뿐

만 아니라 결과의 재현성이 보장되는 EDS 분석기법을 제시한다.

본 연구의 Na의 확산실험은 Na을 Sn에 상온에서 직접 접촉하여 실시간으로 수행하였으며, 나노매니퓰레이터(MM3A-EM, Kleindiek Nanotechnik)가 장착된 FIB(dual-beam focused-ion beam, Quanta3D FEG, FEI) 내에서 수행하였다. 확산실험에 사용한 재료는 분말 및 판상의 Sn(>99%)과 덩어리 형태의 Na(>99%)이었다. 판상의 Sn은 정밀이온연마시스템(precision ion polishing system, PIPS)을 이용하여 ~1 μm 두께로 가공하였다. Na은 대기 중에서 쉽게 산화되기 때문에 샘플링 과정에서 다음의 3 단계에 걸친 제어를 통하여 산화물의 형성을 최소화하였다. i) Na은 평소 고순도의 Ar(>99.999%)으로 충전된 글러브 박스에 보관하였다. ii) 글러브 박스에 보관된 Na은 cryotransfer(ALTO 2500, Gatan Inc.)를 이용하여 차폐가 유지된 상태로 FIB 챔버 내부로 옮겼다. iii) Na의 표면에 잔존할 수 있는 산화층은 확산실험 직전에 FIB의 나노매니퓰레이터를 사용하여 기계적으로 제거되었다. 이후 나노매니퓰레이터에 부착된 텅스텐 팁(직경 100 nm)으로 Na을 Sn에 직접 접촉함으로써 Na이 상온에서 자발적으로 확산되도록 하였다. 이때 Na과 Sn은 최소 30분 이상 접촉상태를 유지하였으며, Na의 확산과정은 FIB에 장착된 주사전자현미경(secondary electron microscopy, SEM)을 이용하여 실시간으로 관찰되었다. 확산 결과 형성된 Na_xSn 화합물의 조성은 FIB에 부착된 EDS(SDD Sirius SD, EDAX Inc.)를 이용하여 분석하였다. 전자빔에 의한 시료의 조직파손을 최소화하기 위하여 SEM 관찰(5 keV, 37 pA: 저밀도 전자빔) 및 EDS 분석(5 keV, 3.9 nA: 고밀도 전자빔)에 이용한 전자빔은 일반적인 분석 조건보다 낮은 밀도의 전류를 이용하였다.

EDS를 이용하여 조성을 분석할 Na-Sn 합금 시료는 FIB를 이용한 실시간 확산실험을 통하여 제조하였다. 그림 1은 각각 Na을 Sn 입자에 직접 접촉한 순간과(그림 1(a)), 접촉 후 12분(그림 1(b)), 24분(그림 1(c)), 36분(그림 1(d)) 동안 유지시킨 후의 상태를 저밀도 전자빔을 이용하여 촬영한 SEM 사진이다. 소듐화가 진행됨에 따라 입자는 계속 팽창하였으며, 36분 후 약 480%의 부피팽창을 나타냄과 동시에 균열이 발생하였다.

확산실험이 끝난 후 합금입자의 조성을 분석하기 위하여 먼저 Na_xSn 화합물(그림 1(b))의 단면을 FIB 가공하고(그림 2(a)), 여기에 고밀도 전자빔을 조사하여 입자의 표면으로부터 깊이에 따른 EDS 조성분석을 실시하였다. 그림 2(b)로부

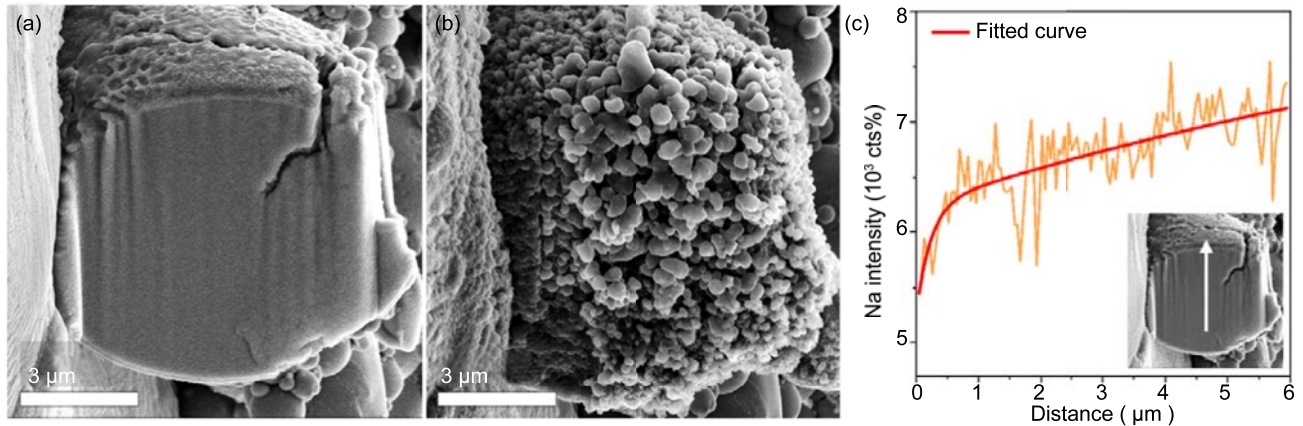


Fig. 2. (a) SEM image of the cross-section of the sodiated Na_xSn particle prepared by FIB milling. (b) Same particle of (a) observed after being exposed to high density e-beam for 30 min, showing that the Na_xSn particle was fully covered with tiny Na particles. (c) EDS line profile of Na measured along a direction indicated by the arrow in the inset, showing that the intensity of Na varied gradually with increasing distance, i.e. irradiation time.

터 알 수 있듯이 고밀도 전자빔이 조사되는 과정에서 입자의 표면 및 단면에 미세한 Na 입자가 팝콘과 같은 형태로 형성되었으며, 이 결과 그림 2(c)와 같이 Na_xSn 화합물의 화학 조성은 분석 거리에 따라 지속적으로 변화하였다. 이 실험 결과는 Na-Sn계 배터리에서 일어나는 상전이 과정, 즉 조성변화를 분석할 때 “왜 EDS를 사용할 수 없었나?”라는 물음에 대한 원인으로 작용한다. 이러한 Na 유출현상에 대한 이유를 그림 3과 4에서 좀 더 자세히 알아보기로 한다.

판상의 Sn을 이용할 경우 구형 입자의 시편에 비하여 확산 과정에서 나타나는 상경계를 관찰하기가 용이하며 또한 정량분석의 정확도가 높아진다. 그림 3(a, b)는 두께 $\sim 1 \mu\text{m}$ 의 판상의 Sn에 Na를 직접 접촉시켜 Sn 내에 Na를 확산하여 Na_xSn 화합물을 형성하는 과정을 보여주며, 그림 3(c, d)는 소듐화 과정으로 형성된 Na_xSn 화합물에 고밀도 전자빔을 주사할 때 조직의 변화를 관찰한 SEM 사진이다. 그림 1과 2의 구형 입자와 같이 판상의 Sn 역시 Na과의 접촉 시 소듐화가 진행되며, 고밀도의 전자빔을 조사 (그림 3(c))할 때 Na_xSn 화합물 영역에서 미세한 Na 입자가 표면에 유출되는 현상 또한 그림 2(b)에서와 동일하게 관찰되었다. 이에 대한 좀 더 자세한 미세조직은 그림 3(d)에 제시되었다.

그림 2와 3으로부터 Na_xSn 화합물은 그 형태에 상관없이 고밀도의 전자빔이 노출될 때 표면에서 Na가 유출됨을 알 수 있었다. 이 현상에 대한 이유는 Avci [12]와 Marel 등[13]의 연구로부터 실마리를 얻을 수 있다. 이들은 Na-Sn 합금계의 조성을 변화시키면서 각각 극저온 및 용융점 이상의 온도에서 이들 합금의 전기저항을 측정하였고, Na의 조성이 증가할

수록 저항이 증가하다가 NaSn 조성에서 반도체에 가까운 저항을 갖게 됨을 보고하였다. 이는 상온의 Na_xSn 화합물이 고밀도의 전자빔에 불안정해지는 원인이 될 수 있다. 따라서 이 화합물에 고밀도의 전자빔이 주사되면 합금의 표면에는 전자가 대전된 상태로 존재할 수 있다. 이 때 Na_xSn 화합물을 구성하는 Na은 표면에 생성된 전하의 균형을 맞추기 위하여 Na^+ 이온의 상태로 시편의 표면으로 이동한다. 표면으로 확산한 Na^+ 이온은 표면에 대전된 전자와 만나 Na으로 환원된다. 따라서 고밀도의 전자빔이 조사되는 동안 Na의 유출현상은 계속 일어나고, 이 현상은 그림 2(c)와 같이 합금표면의 화학 조성을 지속적으로 변화하게 한다. 본 연구팀도 제1원리 계산을 통하여 NaSn 화합물의 밴드갭 에너지가 0.34 eV임을 확인하였다. 이것은 Na의 조성의 증가에 따라 Na-Sn 합금이 반도체 특성을 가질 수 있다는 가능성을 보여주는 것이지만 밴드갭 관점에서의 자세한 연구는 추후에 진행될 예정이다. 그림 3에서 관찰된 전자빔에 의한 Na_xSn 화합물에서 Na이 유출되는 현상은 EDS를 이용한 Na_xSn 화합물의 조성분석을 불가능하게 하는 요인으로 작용하며, 지금까지 NIB의 상전이 연구에서 EDS를 이용한 사례가 없었던 주요한 이유로 생각된다.

앞선 실험적 관찰에서 또 하나 흥미로운 것은 전자빔의 전류밀도의 크기에 따른 Na의 유출 유무이다. 저밀도의 전자빔 (5 keV, 37 pA)을 사용하는 SEM 관찰 시 장시간 (~ 60 분) 전자빔에 노출되더라도 Na이 유출되지 않지만 (그림 2(a) 및 3(b)), 고밀도의 전자빔(5 keV, 3.9 nA)을 이용하는 EDS 분석 시 전자빔에 노출되는 즉시 Na이 유출되었다 (그림 2(b) 및

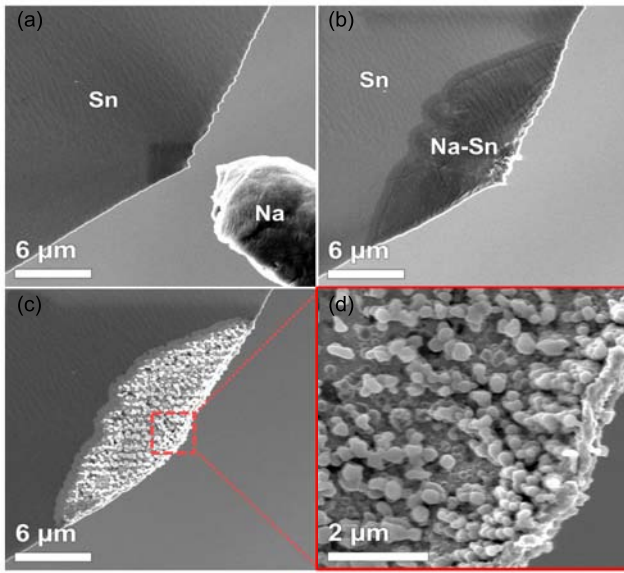


Fig. 3. Series of the SEM images showing the sodiation and desodiation behaviors of Sn foil. (a) The experimental configuration of pristine Sn foil and a Na rod prior to sodiation by contacting with each other. (b) Na_xSn compound (dark) formed as a result of the sodiation for 60 min, which is observed at low current density (5 keV, 37 pA). (c) Desodiated region (bright) after the exposure to the e-beam with the high current density (5 keV, 3.9 nA) for 36 min. (d) Magnified view of the rectangular region in (c), showing the formation of Na particles on the surface of the Na_xSn compound.

3(c)). 이 실험 결과는 전자빔의 대전현상을 줄일 수 있다면 화합물의 조성을 안정적으로 분석할 수 있다는 추론을 가능하게 한다. 즉, 분석에 사용되는 전류밀도를 낮춤으로써 EDS를 이용하여 합금의 조성 분석이 가능할 수 있다는 것을 의미한다. 그러나 EDS 분석을 위해서는 충분한 양의 특성 X-선이 발생되어야 하므로 일정 전류밀도 이상의 전자빔을 주사해야 하며, 따라서 대전현상에 의한 Na의 유출을 억제하기 위하여 전자빔의 전류밀도를 무조건 낮출 수는 없다. EDS 분석 시 발생하는 전자의 대전현상을 제거하는 다른 방법으로도 도전성 코팅을 이용함으로써 대전현상을 억제할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 확산이 어느 정도 진행된 Na_xSn 화합물 및 Sn 시료 전체에 Au를 코팅하였으며, 이 방법이 Na_xSn 화합물의 대전상태를 제거함과 동시에 조성을 안정적으로 분석할 수 있는지에 대하여 실험적으로 확인하였다.

그림 4는 Au가 코팅된 Na_xSn 화합물에 전자빔을 조사할 때 Na_xSn 화합물의 표면조직의 변화를 기록한 일련의 SEM 사진이다. 먼저 그림 4(a)는 Sn에 Na를 확산시켜 Na_xSn 화합물이 형성된 초기 상태를 보여준다. 이후 EDS 분석을 위하여 시편에 Au를 약 200 nm 두께로 코팅하고 고밀도의 전자

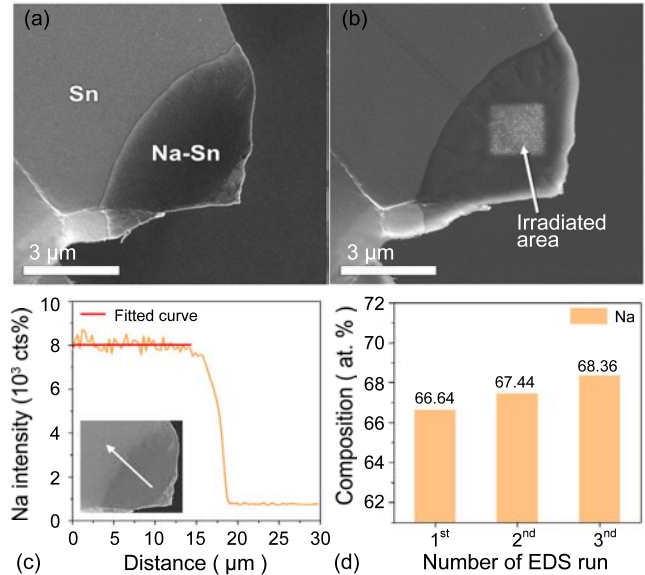


Fig. 4. SEM images of (a) the locally sodiated Sn foil, which was prepared by contacting with Na for 36 min. and (b) the partially sodiated Sn foil coated with 200 nm-thick Au (8 V, 8 mA, 180 sec), on which high-density EDS e-beam is irradiated. Note that Na extraction was not observed within the limit of SEM resolution. (c) EDS line profile measured along the arrow indicated in the inset, showing that the intensity of Na remained nearly constant with increasing distance, i.e. irradiation time. (d) Variations in the composition of the Na_xSn alloy measured as a function of the number of EDS run.

빔을 30분 동안 조사한 후 조직의 변화를 관찰하였다. 이 경우 그림 4(b)에서 알 수 있듯이 고밀도 전자빔을 조사하였음에도 불구하고 시편으로부터 Na의 유출 현상은 관찰되지 않았다. 이것은 시편에 입사된 전자가 표면에 코팅된 Au 층을 통하여 쉽게 빠져나갔기 때문으로 생각된다. 또한 코팅하지 않고 EDS 분석한 경우 (그림 2(c))와는 달리, Na_xSn 화합물의 조성이 EDS 분석 거리 (즉 시간)에 따라 거의 변화하지 않음을 확인할 수 있었다 (그림 4(c)). 그림 4(d)는 Au가 코팅된 Na_xSn 화합물 (그림 4(b))의 조성을 EDS를 이용하여 반복 측정된 Na과 Sn의 조성비를 나타낸다. 최초에 측정된 Na_xSn 화합물의 조성비는 67:33였고 이후 반복적인 측정에 따라서 Na의 조성이 아주 조금씩 증가하였으나, 그 변화량은 1% 이하로 미미하였다. 이상의 결과는 Na_xSn 화합물에서의 Na 유출 현상이 도전성 재료를 코팅함으로써 간단하게 개선되었음을 시사하며, EDS 분석을 통하여 NIB 전극재료의 조성을 안정적으로 분석할 수 있다는 것을 의미한다.

Na-Sn 합금계의 평형상태도 [5,6]에는 다양한 화합물 (NaSn_6 , NaSn_4 , NaSn_3 , NaSn_2 , NaSn , Na_9Sn_4 , Na_3Sn , $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$)이 존재하는데, 화합물이 갖는 67:33 비율의 조성은

Na_2Sn 의 형성되었다는 것을 의미한다. 여기서 우리는 두 가지 특이점을 생각해 볼 수 있다. 먼저 판상의 Sn에 형성된 Na_2Sn 상은 Na-Sn 합금계의 평형상태도에는 존재하지 않는 상으로서 비정질상 또는 준안정상으로 추측된다 [6]. 이처럼 새로운 상이 관찰된 것은 상온에서의 전지 반응이 이온확산 거동에 지배 받기 때문에 상태도에 주어진 평형상 간의 복잡한 상전이 과정을 거치지 않고 새로운 간단한 상을 형성할 수 있다는 기존의 보고 [9,10]를 참고하여 해석이 가능하다. 두 번째 특이점으로는 Na은 Sn에 대해 높은 화학적 전위차 (2.57 eV)를 갖고 있기 때문에 Sn 내부로의 Na 확산은 Na-rich의 평형상인 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 상까지 진행되어야 함에도 불구하고 본 연구에서 관찰된 중간상 (Na_2Sn)에서 소듐화 과정이 중단된 것이다. 이처럼 화합물이 기존의 연구들에서 보고한 최종 생성물 ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$)까지 미처 진행되지 못한 가장 유력한 이유는 초기 Sn 시편의 크기에 걸맞은 충분한 확산시간을 확보하지 않았기 때문으로 추측된다. 즉, 나노미터 크기 (~100 nm)의 Sn을 사용한 기존의 TEM 확산 실험 [10]이 수 분 내에 종료된 것과는 달리 본 연구에서는 매우 큰 Sn (~수십 μm)을 사용하였기 때문에 수십 분의 확산으로도 초기 단계의 상전이만을 일으켰다는 추론이다. 비록 Sn 전극재료의 소듐화에 따른 다양한 상전이 과정 전반을 규명하지는 못하였으나 본 연구는 Na-Sn 합금계에서 EDS의 유용성을 검증했다는 것에 의의가 있다. 향후 EDS 분석에 기반을 둔 Na-Sn 화합물의 상전이 전반에 관한 체계적인 후속 연구는 NIB 전극에서의 전기화학반응을 이해하는데 중요한 실마리를 제공할 것이다.

본 연구에서는 FIB 내에서 Na과 Sn을 직접 접촉시킴으로써 Na-Sn 배터리 전극재료의 확산실험을 성공적으로 수행하였으며, 이 결과 형성된 Na_xSn 화합물의 조성을 EDS를 이용하여 최초로 분석하는 과정에서 다음과 같은 결과를 얻었다. i) Na과 Sn의 직접 접촉을 통하여 형성된 Na_xSn 화합물은 전기적인 반도체일 가능성이 크며, 여기에 고밀도의 전자빔 조사되었을 때 Na을 팍콘과 같은 형태로 유출하였다. 이러한 Na의 유출현상은 Na-Sn 배터리 전극재료에서 일어나는 상전이 거동에 관한 EDS 분석을 불가능하게 하는 요인으로 작

용하였다. 이에 본 연구에서는 Na_xSn 화합물의 표면에 도전성 재료인 Au를 코팅함으로써 Na-Sn 전극재료에서의 상전이 현상에 대한 규명 가능성을 제시하였다. 2) 이렇게 측정된 Na_xSn 화합물의 조성은 67:33이므로, 상온 확산에 의한 상전이 결과 Na_2Sn 상이 형성된 것으로 판단된다. 이 상은 합금계의 평형상태도에는 존재하지 않으므로 준안정상으로 판단되며, 배터리에서 전기화학반응에 의해 형성되는 최종상인 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 에 이르지 못하였음을 의미한다. 따라서 이 결과는 Na의 상온 확산에 의한 상전이 현상이 초기 Sn의 크기 또는 확산시간에 영향을 받을 수 있다는 가능성을 시사한다. 만약 시편의 크기나 확산 시간 등을 조절하면서 본 연구에서 소개한 전도성 코팅을 이용한 EDS 측정법을 적용한다면 향후 Na-Sn 배터리 전극재료의 연속적인 상전이 거동에 대한 좀 더 체계적이고 깊이 있는 연구가 가능할 것이다.

REFERENCES

1. V. L. Chevrier and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.* **158**, A1011 (2011).
2. H. S. Lee and B. J. Lee, *Met. Mater. Int.* **20**, 1003 (2014).
3. J. E. Chae, J. M. Yang, K. J. Park, J. H. Yoo, Y. C. Park, M. S. Sung, H. J. Yu, and S. S. Kim, *Korean J. Met. Mater.*, **51**, 429 (2013).
4. M. R. Palacin, *Chem Soc Rev.* **38**, 2565 (2009).
5. W. Hume-Rothery, *J. Chem. Soc.* **131**, 947 (1928).
6. J. Sangster and C. W. Bale, *J. Phase Equilibria* **19**, 76 (1998).
7. S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa and N. Yabuuchi, *Electrochem. Commun.* **21**, 65 (2012).
8. M. Gu, A. Kushima, Y. Shao, J. Zhang, J. Liu, N. D. Browning, Ju Li, and C. Wang, *Nano Lett.* **13**, 5203 (2013).
9. L. D. Ellis, T. D. Hatchard and M. N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.* **159**, A1801 (2012).
10. J. W. Wang, X. H. Liu, S. X. Mao and J. Y. Huang, *Nano Lett.* **12**, 5897 (2012).
11. L. Baggetto, P. Ganesh, R. P. Meisner and R. R. Unocic, *J. Power Sources* **234**, 48 (2013).
12. R. Avci and C. P. Flynn, *Phys. Rev., B Condens. Matter.* **19**, 5967 (1979).
13. C. Van der Marel, A. B. Van Oosten, W. Gertsma and W. van der Lugt, *J. Phys. F: Met. Phys.* **12**, 2349 (1982).