

Introduction to First-principles Study in Magnetism: A Brief Guide to Nonexperts

S. H. Rhim* and Soon Cheol Hong

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received 4 October 2017, Received in final form 24 October 2017, Accepted 24 October 2017)

This review aims a brief and short-handed introduction to nonexperts, where most contents are based on talk given in Summer School 2017 in Pohang. Detailed derivations and formalism are avoided unless it is necessary to present. Historical evolution of density functional theory (DFT) is provided to grasp the main motivation of first-principles calculations in a more broad perspective. By doing so, a list of acronyms is shown, which in many cases become an obstacle to newcomers. Furthermore, a classification of DFT packages according to vendors, methods, and others is provided for better understanding. Next, the practical employment of ab initio calculations in magnetism is introduced, which includes spintronics, for more specifically, spin and anomalous Hall effect (SHE and AHE), magnetocrystalline anisotropy (MCA), magneto-optical Kerr effect (MOKE). Also, ingredients for DFT calculations - human, package, and infrastructure (cluster or supercomputing center) are briefly outlined. To do so, we expect long-term improvement and investment in our field, which in turn help other expertises.

Keywords : first-principles calculations, ab-initio, magnetism, spintronics

제일원리계산을 이용한 자성 연구: 비전문가들을 위한 간략한 소개

임성현* · 홍순철

울산대학교 물리학과, 울산시 남구 대학로 93, 44610

(2017년 10월 4일 받음, 2017년 10월 24일 최종수정본 받음, 2017년 10월 24일 게재확정)

본 논문은 2017년 자성학 여름학교 강연자료에 기반, 제일원리계산방법이 자성학에서 기여하는 바를 해설한다. 대학원생 및 비전문가를 대상으로 했던 강연임을 감안하여, 전문적인 계산방법에 대한 기술은 지양하며, 최대한 개괄적인 설명을 하고자 한다. 먼저 간단한 제일원리계산의 역사적 맥락에 대해 서술한다. 아울러 처음 접하는 분들이 힘들어하는 각종 약어 및 다양한 방법론에 대한 분류를 제공한다. 마지막으로 자성학을 하는 사람을 대상으로한 해설논문인만큼, 자성학에서의 적용사례를 간단히 기술한다. 범밀도함수(Density functional theory, DFT)의 자세한 내용은 이미 많은 저서와 논문에 나와 있으므로, 간단한 소개만 하기로 한다.

주제어 : 제일원리계산, ab-initio, 자성

I. 서론 및 역사적 개괄

최근 및 지난 30년간 계산과학은 비약적으로 발전하였으며, 계산과학을 다루는 사람도 헤아릴수 없이 늘어났다. 특히, 그 중에서 제일원리계산은 물리, 화학 및 재료과학 쪽에서 그 중요성과 적용 사례가 많아졌다. 본고에서는 다른 분야의 연구자들을 위해, 개략적이고 간략한 해설을 하고자 한다. 보다 더 엄밀하고 자세한 내용을 원하는 독자들에게는 본고 말미

에 다른 해설 논문이나 저서를 소개하기로 한다. 본고는 감히 제일원리에 대한 대담한 요점정리 정도로, 비전문가에게 맛보기를 주는 것을 목표로 한다. 수식 표현이나 어려운 용어들은 가급적 피하기로 한다. 보다 심도 있는 공부를 원하는 독자에게는 범밀도함수론(Density functional theory, DFT) 기초지식에 양자역학과 기초적인 다체계이론의 지식을 요한다는 것을 꼭 이야기하고 싶다.

계산방법의 역사적 변화 발전과정을 Fig. 1에 개괄적으로 나타냈다. 크게 1964년 범밀도함수론(Density functional theory, DFT) 전후로 나누었다[1]. DFT 이전에도 Thomas-Fermi 방법론, Hartree-Fock(HF) 이론, Slater의 APW(Augmented

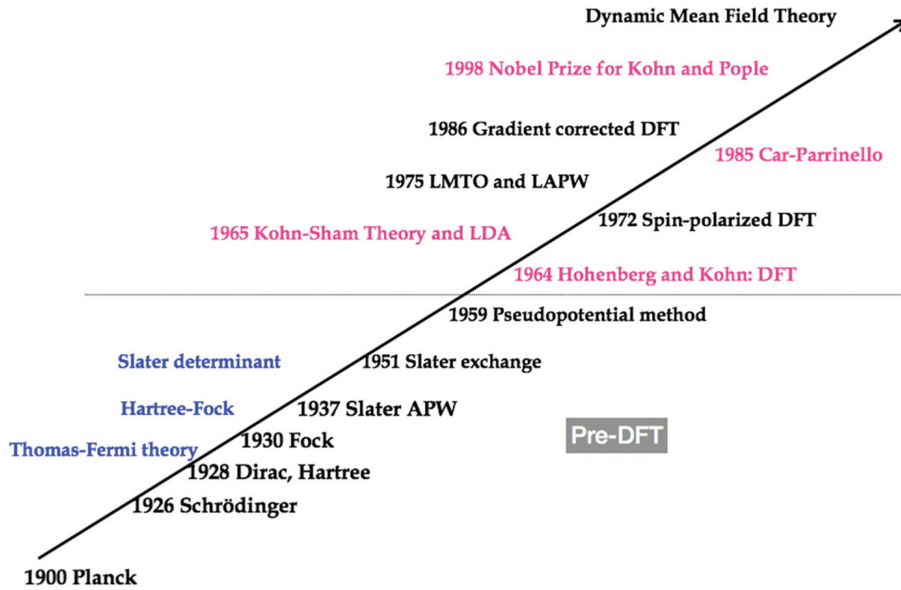


Fig. 1. (Color online) Historical evolution of first-principles calculations.

Plane Wave) 등으로 물질계산에 대한 시도는 있어왔다. DFT는 계의 에너지가 밀도의 범함수(functional)로 표현되는 Hohenberg-Kohn(HK) 정리로부터 시작되었다. 이 방법이 기존의 방법과 극명하게 다른 점은 밀도(density)가 에너지를 결정한다는 간단한 HK 정리로 출발한다는 점이다. 기존의 방법에서는 파동함수를 다뤘지만, 구체적인 파동함수를 몰라도 밀도만으로 계의 에너지, 더 나아가서 제반 물성을 안다는 건 획기적인 제안이었다. 하지만 HK 정리는 수학적으로는 문제가 없지만, 실제 계산에는 아무 도움이 되지 않는다. 실질적으로는 뒤이어 나온 Kohn-Sham 방정식[2]을 통해서 문제를 풀고, 수많은 DFT 패키지과 방법론은 Kohn-Sham 방정식을 어떻게 푸느냐로 구분된다고 할 수 있다.

II. 계산방법론의 분류

크게 상용 또는 무료코드로 나뉜다. 상용코드는 만든 그룹에 일정 비용을 지불하고 라이선스를 얻는다. 가격은 패키지마다 다르다. 회사에 판매하는 코드들은 보다 더 인터페이스를 편하고 접하기 쉽게 하는 편인데 아카데미버전에 비해 훨씬 비싸다. 무료 코드는 누구나 다운로드 받는 코드와 개인적 친분에 의해 받는 코드로 나뉜다. 다운로드를 통한 코드는 통상 GPL(GNU Public License)라는 공용 라이선스에 동의한 것으로 간주한다. 개인적 친분에 의한 방법은 한마디로 얘기하기는 쉽지 않으나, 코딩에 들어가는 노력과 시간을 얼마나 감사 배려하느냐는 굉장히 중요한 문제가 될 수 있다. 그외에 개인적 친분이 없지만, 코드 담당자에게 허락을 받고 구하는 경우도 있다.

| | All-electron | Pseudopotential | others |
|----------------|--|--|--------------------|
| Commercial | <ul style="list-style-type: none"> • FLAPW (Northwestern) • Wien2K | <ul style="list-style-type: none"> • VASP • Castep | KKR (Munich) |
| Non-commercial | <ul style="list-style-type: none"> • flair, FLEUR • HILAPW • Exciting, Elk • FLMTO | <ul style="list-style-type: none"> • Quantum Espresso • Siesta | KKR in-house codes |

Fig. 2. (Color online) Classification of widely used DFT packages according to commercial vs non-commercial and methodologies..

1. 패키지이름에 따른 분류

Fig. 2는 현재 많이 쓰이는 DFT 패키지들을 비용과 방법론에 따라 분류하였다. 그리고 후술할 Kohn-Sham 방정식을 어떻게 푸느냐에 따라 크게 all-electron vs pseudopotential 코드 및 기타 방법론으로 분류할 수 있다. 물론 다른 분류방법도 있으나, 가장 쉬운 분류방법이라고도 할 수 있다. Fig. 2에 나열된 건 패키지 이름들이다. 마치 자동차를 분류할때, 배기량이나 형태, 더 자세하게는 엔진구동방식 등으로 구분하는 것과 유사하며, 같은 유형의 자동차라도 회 또는 브랜드에 따라 분류하는 것과 같다.

2. All-electron vs Pseudopotential

앞에서 언급하고 뒤에 자세히 다룰 Kohn-Sham 방정식을 어떻게 다루느냐로도 DFT 방법론을 분류할 수도 있다. 패키지 이름에 따른 분류보다 방법론의 디테일을 알아야 할 수 있는 분류이다. 앞서 얘기했듯이 자동차를 세단, SUV, 스포

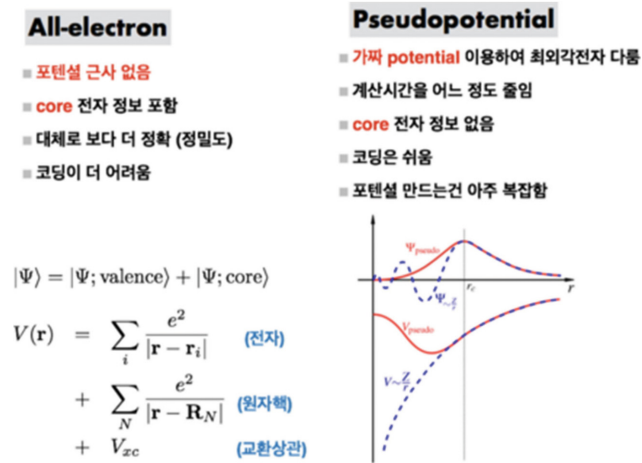


Fig. 3. (Color online) Comparison between all-electron and pseudopotential methods: important essences are addressed.

츠카, 포물러원 등으로 분류되는 것과 같은 이치이다.

크게 all-electron 방법과 pseudopotential 방법으로 나뉜다. 두 방법의 차이점에 대한 것은 Fig. 3에 나타내었다.

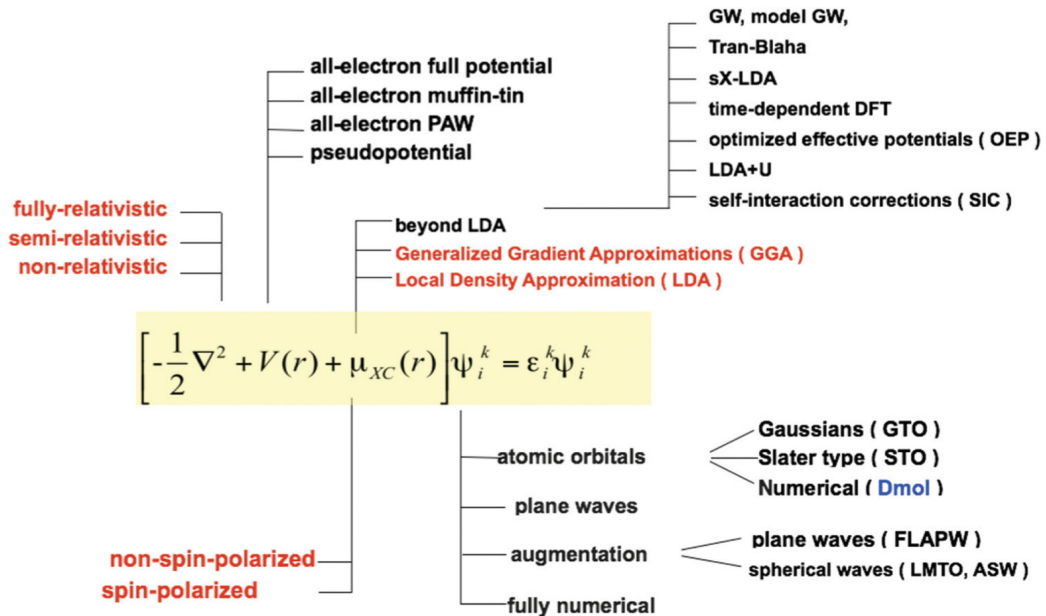
All-electron 방법은 말그대로 모든 전자를 다루며, pseudopotential 방법론[3]은 유사포텐셜로 최외각전자 (valence electron)을 다룬다. All-electron은 통상 포텐셜 근사가 없어서 다른 표현으로 full-potential이라고도 하며[4], 포텐셜에 관한 어떤 근사도 없다. DFT 이전, J. C. Slater의 APW 방법

[5]과 1975년 발표된 O. K. Andersen의 LAPW와 LMTO 방법에 기초한다[6]. 이에 비해 pseudopotential은 최외각전자를 표현하기 위해서, $r > r_c$ 에서 맞게 만든 포텐셜이며, 원자핵 근처($r \rightarrow 0$)에서의 포텐셜과 파동함수는 희생하는 방법이다. All-electron 방법이지만, 포텐셜을 근사하여 하는 경우도 있으나, 이 경우에도 최외각 전자의 포텐셜만 근사하지만, core 전자는 근사하거나 무시하지 않고 다 다룬다는 점이 pseudopotential 방법과의 차이이다.

두 방법 중 어느게 우위에 있다고 얘기하는건 적절하지 않아 보인다. 단지, 역사적 맥락에서 pseudopotential 방법이 반도체 연구에서 더 많이 쓰였고, all-electron 방법은 금속 및 자성에서 더 많이 쓰였다.

포텐셜을 어떻게 다루느냐로 구분을 하였는데, 한편으로는 Kohn-Sham 방정식에서의 웨도(orbital)를 어떤 함수로 기술하느냐로 구분하기도 한다(basis functions). Pseudopotential 방법은 흔히 파동함수를 plane wave, e^{ikr} , 로 기술하여서, plane wave 방법론이라고도 한다. 이에 비해, all-electron 방법론은 원자 주위의 구(sphere) 안에서는 radial equation을 풀어서 만들고, 구 사이의 공간은 plane wave로 기술하는 서로 다른 basis function의 결합(augmentation) 방법이다.

Pseudopotential 방법의 핵심은 유사포텐셜을 얼마나 정확히 만들어내느냐 달렸다고 해도 과언이 아니다. 근데 유사포텐셜은 만드는게 복잡하고 어려운데, 그 이유는 정확한 파동



Originally from Erich Wimmer

Fig. 4. (Color online) Classification of first-principles calculations according to how Kohn-Sham equation is treated. The original classification was done by Erich Wimmer [7].

제일원리계산 경험칙 및 간단한 용어 정리

- DFT는 기저상태(ground state)를 기술한다. 따라서 들뜬상태(excited state)는 특별한 취급을 필요로 한다.
예: 밴드갭 문제가 대표적이며, conduction band 기술이 정확하지 않아서이다.
- 통상 LDA는 결합길이를 실험보다 더 짧게 예측한다.
- 3d 자성금속의 경우 GGA가 LDA보다 자기모멘트 등이 더 정확한 편이다.
- 5d 금속의 경우 GGA가 격자상수를 과대 기술하는 편이다.
따라서 자기모멘트는 LDA와 비교를 꼭 해야 한다.

LDA : Local Density Approximation $E_{xc} = E_{xc}[\rho]$

GGA: Generalized Gradient Approximation $E_{xc} = E_{xc}[\rho, \nabla\rho]$

Box 1. Empirical rules in first-principles calculations.

함수를 ψ_0 라고 하고, 유사포텐셜로 만든 바깥쪽에서의 파동함수를 ψ 라고 하면, 전공간에서의 파동함수 규격화되어야하므로, $\int_0^\infty d^3r |\psi_0|^2 = \int_0^\infty d^3r |\psi|^2 = 1$ 이다. 이때, $r > r_c$ 에서 $\psi_0 \approx \psi$ 이지만, $r < r_c$ 에서는 ψ 가 어떤 형태일지는 임의적이다. 이러한 수학적 조건에 의해서 만든 유사포텐셜은 생성하는 방법에 따라 여러 가지가 있는데, 여기서는 소개하지 않는다.

3. 포텐셜 및 교환상호작용에 따른 분류

HK 정리에서 밀도함수가 가상의 오비탈들로 이루어졌다고 생각하여 변분원리(variational principle)를 이용하여 얻어진 방정식이 Kohn-Sham 방정식이다. 궁극적으로 제일원리계산은 이 Kohn-Sham 방정식을 어떻게 푸느냐로 귀결되고, 어떻게 푸느냐를 크게 Fig. 4에 정리하였다. DFT 계산에서 다양한 계산방법이나 근사방법의 여러 이름과 약어들이 초심자나 비전문가에게는 알아듣기 힘든 진입장벽일 수 있는데, 이것은 DFT 종사자에게도 별반 다를게 없는 편이다. Fig. 4에서 보듯, Kohn-Sham 방정식은 Schrödinger 방정식과 꼴이 굉장히 비슷하며, 운동에너지 항에서 $\hbar = m_e = e = 1$ 로 놓고, 포텐셜을 쿨롱에 의한 항과 교환상관에너지에 관한 항 두 개로 분리했을 뿐이다.

쿨롱에너지에 의한 항을 어떻게 다루느냐로 앞서 기술한 all-electron 또는 pseudopotential로 구분하며, 그림에 표현된 다른 방법론은 all-electron을 다루되 포텐셜을 어떻게 다루느냐의 자세한 방법으로 구분된다. 교환상관포텐셜(exchange-correlation potential)을 어떻게 다루느냐에 따라, 많이 들어왔을 LDA와 GGA 등으로 나뉘며, 자성이나 아니냐로 spin-polarized 여부가 나뉜다. LDA와 GGA에 대해서 여기서 자세히 다루지는 않겠다. 대신 쿨롱포텐셜은 시스템이 정해지면 표현이 되지만, 교환상관포텐셜은 사실 우리가 잘 알지 못하는 미지의 영역이다. 이때, 그래도 우리가 아는 것으로 근사하면 어떨까해서 homogeneous electron gas에서의 교환상관

에너지를 차용한 것이 LDA[2]이며, 여기서 밀도함수의 미분항으로 더 전개를 한 것이 GGA[8]이다.

그 외에 금속을 다룰 때는 문제가 되지 않으나, 반도체나 절연체의 경우 밴드갭이 안 맞는 문제를 다루기 위해서 사용하는 방법이 GW[9], sX-LDA(screened-exchange LDA)[10, 11], Tran-Blaha[12] 포텐셜 등이 있고, 강상관계 물질 처럼 Hubbard U를 고려하되[13], 손으로 직접 넣어서 푸는 방법이 LDA+U, GGA+U, SIC(Self-Interaction Correction) 등이 있다.

이 논문의 목적은 DFT에 대해 심도있는 논의를 하는 것이 아니고, 비전문가에게 소개하는 것이므로 몇몇 DFT에서 경험적으로 알게 된 시안들을 박스 1에 정리하였다. 여기에 적합한 것은 많은 경우에 맞는 것이지만, 항상 맞는 얘기는 아니라는 점을 밝혀둔다. 따라서, 통상적으로는 맞지만 특별한 경우에는 의심을 해봐야 한다.

III. 계산 실행을 위한 구성 요소

실제 제일원리계산을 수행하기 위해서는 (i) 계산을 수행하고 분석하는 사람, (ii) 계산패키지, (iii) 계산을 실행하는 컴퓨터 등이 필요하다[Fig. 5 참조]. 다시 말하면 인적 자원, 소

| | |
|--------------|--|
| 인적 요소 | <ul style="list-style-type: none"> • 계산을 실행 분석하는 사람 • 양자역학, 계산과학에 대한 기본 지식 |
| 소프트웨어 | <ul style="list-style-type: none"> • 계산을 실행시킬 코드 또는 패키지 • 컴파일러 및 디버거 |
| 하드웨어 | <ul style="list-style-type: none"> • 계산을 실제 수행할 물리적인 컴퓨터 시스템 • 컴퓨팅 파워의 가장 핵심적 요소 • 클러스터, 슈퍼컴퓨팅 센터 등 |

Fig. 5. (Color online) Ingredients for ab initio calculations: human, software (package), and hardware.

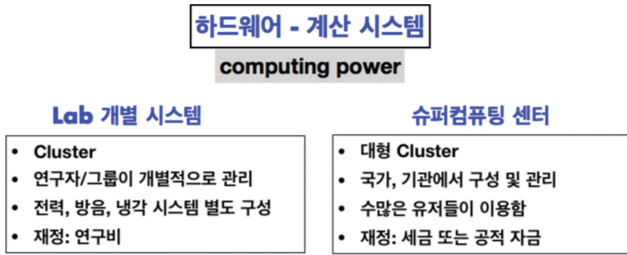


Fig. 6. (Color online) Two big kinds of computing power.

프트 및 하드웨어 자원이라고도 할 수 있다. 인적자원은 양자 역학과 고체물리 등의 기본지식과 컴퓨터를 다룰 줄 아는 능력이 필요하다. 소프트웨어적 요소는 앞 절에서 언급한 DFT 패키지이며, 하드웨어적인 요소를 현 절에서 기술하고자 한다.

하드웨어 자원은 간단히 말하면 컴퓨터이다. 계산을 수행하는 건 컴퓨터이고, 당연한 얘기지만 성능 좋은 컴퓨터의 계산능력이 더 좋다. 이때, 성능은 CPU와 메모리 두 요소로 결정된다. 예전에는 CPU 하나만으로 계산을 실행했지만, 최근에는 병렬처리를 이용하여 계산을 수행한다. 계산시스템은 컴퓨팅과위를 결정하는데, 컴퓨터시스템 구성방식을 Fig. 6에서 간단히 크게 두 종류로 구분하였다. 자체 연구비로 연구자가 개별적으로 구성하는 클러스터(Cluster)와 국가/학교/공공기관에서 제공하는 슈퍼컴퓨팅 센터로 나뉜다.

한국의 경우, 슈퍼컴퓨팅센터는 과학 수준에 비하면 굉장히 열악한 편이다. www.top500.org/lists은 전 세계 슈퍼컴퓨팅센터를 분기별로 순위를 매기는데, 2017년 2분기 현재 100 위 안에 미국(37), 일본(11), 독일(9), 프랑스(9), 영국(8), 중국(6) 등의 센터가 있으며(괄호 안의 숫자는 센터 수), 한국은 기상청의 컴퓨터가 54, 55 위에 있다. 최근 중국의 공격적인 투자로 중국이 1, 2 위를 점하고 있다. 중국은 기업소유 센터가 몇 개 있으며, 페이스북도 100 위 안에 두 곳을 갖고 있다.

연구실별 자체 클러스터를 갖는 경우의 장점도 물론 있지만, 슈퍼컴퓨팅센터는 엄청난 리소스로 보다 크고 복잡한 계산을 할 수 있다는 점과 냉각 및 전력문제 등의 유지보수 면에서 좋은 점이 많다. 한국의 현재 과학 수준 및 계산과학 인력 수준을 생각할 때, 한국의 슈퍼컴퓨팅 환경은 여러 면에서 굉장히 열악한 편이다. 슈퍼컴퓨터와 같은 공동 기기가 편할 수 있다는 점은 실험장비와는 대비된다. 자체 실험장비를 갖고 있으면 다른 기관의 장비나 공동장비를 이용하는 것보다 좋은 점이 많을 것이다. 무엇보다 연구목적에 따라 customize할 수 있다는 게 매력일 것이다. 하지만, 계산장비는 자체 클러스터도 중요한 요소이지만, 대형 시스템이 제공하는 계산과위의 혜택이 큰 편이며, customize는 이용하는 패키지와 같은 소프트웨어적인 요소로 해결할 수 있다.

IV. 자성에서의 제일원리 접근방법

이 장에서는 제일원리로 자성을 연구할 때의 상황을 크게 세 가지로 나누어서 간략히 소개하기로 한다. 크게 공선적 자성(collinear magnetism), 스핀궤도를 고려한 경우, 비공선적 자성(noncollinear magnetism)을 나누어 기술한다. DFT가 1964년에 발표되었고, Kohn-Sham 방정식과 LDA가 1965년에 발표되었지만, 자성체를 다룰 수 있는 스핀분극계산은 1972년부터 시작되었다고 해도 과언이 아니다. 통상 homogenous electron gas 문제의 교환상관에너지를 LDA에서 사용하듯이 자성이 있는 경우의 homogenous electron gas의 교환상관 에너지를 적용한 Local Spin Density Approximation(LSDA)가 발표된 것은 1972년이다[14].

1. 공선 자성(collinear magnetism)

Fig. 4의 Kohn-Sham 방정식의 해를 구할 때, spin-up과 spin-down에 대해서 각각 풀면, 스핀분극 제일원리계산이 된다. 이때, 전체 전하밀도는 각 스핀 상태의 합 $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ 이며, 두 스핀 상태의 차 $m = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ 로 계의 스핀밀도를 구한다[14].

여기서 유념해야할 사항은 스핀 \uparrow, \downarrow 은 통상 z축을 기준으로 결정하는데, 이 z축이 공간 혹은 결정표면의 z축과는 전혀 상관없다는 것이다. 파동함수는 공간과 스핀 부분으로 나뉘는데, 두 요소가 전혀 다른 벡터공간에 속해 있기 때문이다. 따라서, 공선적 자성문제를 풀 경우는 모멘트 방향이 결정구조에서 어떤 방향인지는 알 수 없다는 것이다. 스핀의 양자축을 z축으로 설정한 것은 관습적 요소가 강하다.

일단 스핀분극계산을 수행하면, 그 다음에는 에너지 및 상태밀도(density of states, DOS) 등을 통해서 분석 및 해석하는 일로 귀결된다.

2. 스핀궤도 작용을 고려한 계산

스핀궤도 결합을 고려할 경우에는 파동함수의 공간과 스핀 공간은 더 이상 개별적인 벡터공간을 이루지 못한다. 말그대로 스핀궤도 결합은 공간과 스핀을 같이 묶게 된다. 따라서, 스핀궤도 결합을 고려한 계산에서의 스핀 z축은 공간과 무관하지 않다.

Fig. 4의 Kohn-Sham 방정식에서는 스핀궤도 결합에 대한 것은 표현하지 않았다. 스핀궤도 결합은 어떻게 고려할 것인가? 첫번째는, 섭동이론(Perturbation approach)의 방식으로 Kohn-Sham 방정식으로 만든 해밀토니안에, 스핀궤도 결합에 해당하는 항을 섭동으로 취급하는 방법이다[$H = H_0 + V_{\text{soc}}$]. 여기서, H_0 는 SOC를 무시했을 때의 해밀토니안이고, V_{soc} 는

스핀궤도 결합에 의한 상호작용이다. 스핀궤도 결합에 의한 각 에너지띠(궤도)들의 에너지 변화는 1차섭동이론과 동일하게, $\Delta E_{SOC} = \langle \psi | V_{SOC} | \psi \rangle$ 이며, 파동함수(궤도)들은 섭동이론의 결과를 따른다.

두번째 방식은 Kohn-Sham 방정식 자체를 Schrödinger 방정식 형태가 아닌 Dirac 방정식 형태로 다루면서, 4×4 방정식을 푸는 것인데, 여기서는 소개하지 않는다. 원칙적으로는 더 정확할 수 있지만, 애초부터 코딩 자체를 디랙 방정식을 염두해두고 해야만 하며, 실제로는 Schrödinger 방정식만으로도 충분한 상황이 굉장히 많고, 그에 기반한 해석을 하는 경우가 많아서, 대부분의 계산은 디랙 방정식에 기반한 패키지와는 상관이 거의 없다고 봐도 무방하다.

2.1 자기이방성(magnetocrystalline anisotropy, MCA)

자기이방성은 자화방향이 어느 방향이냐를 따지는 것인데, 스핀궤도 결합이 있어야 논의 자체가 가능하다. 자기이방성에 미시적 원인은 자화방향이 있으므로서 공간의 등방성이 깨지는 데서 온다.

제일원리계산에서의 자기이방성은 두 자화방향의 에너지 차이, $E_{MCA} = E(\rightarrow) - E(\uparrow)$, 로 결정한다.

실제 계산에서는, (i) 각각의 자화상태에 따라 Kohn-Sham 방정식의 고유에너지 합의 차를 구하는 방법 (Force theorem), (ii) 자화방향을 (θ, ϕ) 로 일반화했을때, E_{MCA} 를 θ 에 대한 미분을 취한 형태라는 것을 이용한 방법(torque method) 등으로 나뉜다.

어느 방법을 쓰든, SOC matrix를 통해서 MCA 를 분석할

수 있다. 스핀궤도결합 항은 간략히 $V_{SOC} \sim \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ 으로 표현되는데, 여기서 \mathbf{L} 은 궤도각운동량이며, $\boldsymbol{\sigma}$ 는 스핀인데, 풀어쓰면, $L \cdot \boldsymbol{\sigma} = L_x \sigma_x + L_y \sigma_y + L_z \sigma_z$ 이다. 이때, 블로흐(Bloch) 상태를 간단히 궤도 및 자기각운동량 l, m 으로 나타내고, 각운동량에 대한 양자역학의 고유치 $L_z |l, m\rangle = m\hbar |l, m\rangle$ 과 $L_{\pm} |l, m\rangle = \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}\hbar |l, m \pm 1\rangle$ 를 적용하여, 밴드구조를 보고 분석을 한다.

2.2 스핀홀 효과 및 비정상홀효과(Spin Hall effect and Anomalous Hall effect)

$$\sigma_{xy} = -\frac{e}{\hbar} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^2} \bar{\mathcal{Q}}^z \quad (1)$$

$$\bar{\mathcal{Q}}^z(\mathbf{k}) = \sum_n f_n \bar{\mathcal{Q}}_n^z(\mathbf{k}). \quad (2)$$

$$\bar{\mathcal{Q}}_n^z(\mathbf{k}) = -\sum_m \frac{\langle \mathbf{k}, n | j_x | \mathbf{k}, m \rangle \langle \mathbf{k}, m | v_y | \mathbf{k}, n \rangle}{(e_n - e_m)^2} \quad (3)$$

최근 자성체 및 스핀트로닉스에서는 강한 스핀궤도 결합을 이용한, 스핀홀(Spin hall Effect, SHE)[14] 또는 비정상 홀효과(Anomalous Hall effect, AHE)[15] 등에 대한 연구가 활발하다. 식(1)-(3) SHE에 많이 쓰이는 식들이며, 식(3)은 Kubo 공식을 적용한 것이다. Fig. 7은 여러 형태의 홀효과들을 정리하였다. 홀효과와 양자홀효과는 외부 자기장이 있어야 한다. 홀효과는 자기장을 가했을때 \pm 전하들이 반대 방향의 로렌츠힘으로 구분되는 것이며, 스핀홀효과는 \pm 전하 대신 스

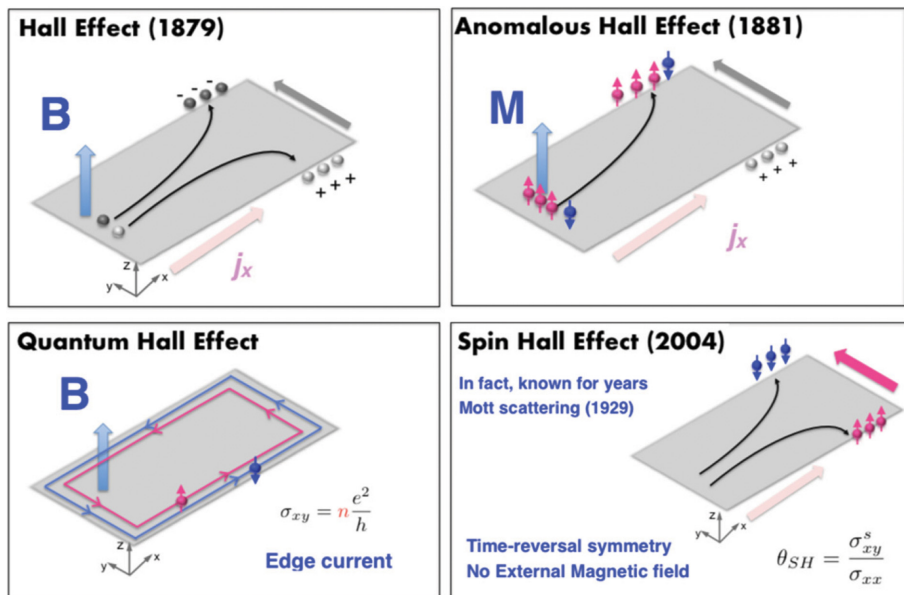


Fig. 7. (Color online) Various version of Hall effects: (clockwise from the left top panel) Hall effect, Anomalous Hall effect (AHE), Quantum Hall effect (QHE), and Spin Hall effect (SHE).

핀 ↑, ↓이 나뉘는데, 자기장 대신 스핀궤도 결합에 의한 베리 위상(Berry curvature)가 있어야 한다[16]. 쿠보 공식(Kubo formula)에서 \mathbf{j}_k 대신 \mathbf{v}_k 를 쓰면, 베리 위상은 AHE에 의한 것이다. $j_x = (\hbar/2)\{\beta, \Sigma\}$ 는 특별히 스핀전류를 나타내며, β 는 디랙 방정식에 나오는 $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 이며, Σ 는 스핀 연산자이다. 비정상 홀효과는 자체 자화가 있는 경우이다. 최근 관심사 중의 하나인 스핀홀효과는 자화여부와 관계없이, 베리 위상이 있어야 함은 전술하였고, 실제 제일원리계산에서는 식 (3)을 계산한다.

3. 비공선 자성(Non-collinear magnetism)

최근 들어 스핀 스파이럴(spin spiral) 문제와 특별히 스핀트로닉스에서의 Dzyaloshinskii-Moriya 상호작용(DMI)에 대한 관심이 증대하여, 비공선 자성계산의 중요성과 관심도는 높아지고 있다. 근데 현재까지 이 계산을 엄밀히 수행할 능력이 있는 그룹은 전세계적으로 손가락으로 꼽을 만하다. 현재로서는 계산 수행을 제대로 검증할 능력도 전반적으로 부실한 편이다.

어쩌면 제일원리 자성체 분야의 블루오션이라고 할 이 분야는 어쩌서 발전이 더디고 새롭게 달려드는 그룹이 적은 것일까? 어려운 건 차치하고서 계산을 실행할 컴퓨팅파워가 부실해서가 아닐까 싶다. 그리고 비공선 자성계산을 수행하는 코드를 갖고 있거나 라이선스를 보유하고더라도, 믿을 만한 계산을 수행하기 위한 경험 축적은 시간이 걸리기 때문일 것이다. 이 절에서는 자세한 연구결과를 설명하는 대신, 비공선 자성계산의 두가지 방법을 소개한다. 그 뒤 유의해야 할 사안들, 왜 시간이 오래 걸리며 분석이 어려운 것인가를 간략히 설명한다.

비공선 자성을 계산하는 방법에는 크게 두 가지 방법이 있다. 첫번째는 그냥 계산하는 것이다. N개의 동일한 원자가 있다면, 각각의 자성이 $2\pi N$ 만큼 돌아갔다고 보고 계산하는 것이며, Fig. 8에서 개략적으로 나타내었다. unit cell 하나에

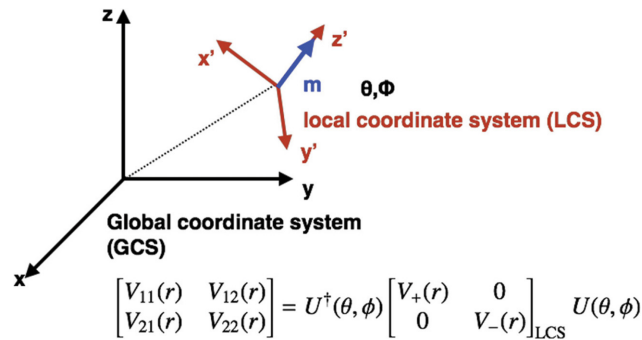


Fig. 8. (Color online) In non-collinear magnetism, each local site magnetism can be viewed as rotation by θ, ϕ of global coordinate system. That rotation also transforms spin rotation.

서 자성을 spin-polarized 경우로 다룬다면, 스핀이 θ, ϕ 만큼 돌아갔다면, 스핀 회전 방정식을 이용하는데, 돌아간 스핀계에서는 좌표계를 θ, ϕ 만큼 돌려서 푼다. 그리고 각각 unit cell에서의 경계조건을 적용하여 푼다. 이 계산은 원자 하나를 다룰 때보다 해밀토니안의 크기가 커지는데, 통상 원자개수가 2배가 되면 해밀토니안은 $2^2 \sim 2^3$ 배가 된다.

두번째 방법은 일반화 블로흐 정리(Generalized Bloch theorem)을 이용하는 것이다. 공선 자성(collinear magnetism)의 문제를 일단 풀고, 그 경우의 파동함수가 crystal momentum, k 에서 $\psi_{k, \sigma} = e^{ikr} u_{k, \sigma}$ 로 주어지면, 스핀 스파이럴 벡터가 \mathbf{q} 인

$$\text{경우의 파동함수는 } \psi_{k, \sigma} = \begin{pmatrix} e^{i(k - \frac{q}{2}) \cdot r} u_{k, \uparrow} \\ e^{i(k + \frac{q}{2}) \cdot r} u_{k, \downarrow} \end{pmatrix} \text{로 표현된다.}$$

기서, $u_{k, \sigma}$ 는 블로흐 정리에서 표현되는 파동함수의 주기 파트이다. 이 때의 파동함수를 갖고 스핀궤도가 고려된 해밀토니안을 푼다.

그렇다면 왜 위의 두 방법이 formalism으로는 알려져 있는데 힘든 것인가? 계산에 필요한 리소스와 시간이 한 요소가 된다. 그리고 결과 분석을 할 때 조심해야 할 사안이 있다. 제일원리계산은 기본적으로 고체물리의 기본 이론 중의 하나인 블로흐 정리를 이용한다. 자화 방향이 바뀌는 자화 현상을 다룰 때는 화학적 단위 세포(chemical unit cell)보다 큰 자기 단위 세포(magnetic unit cell)를 고려해야 하는데 브롤리앙 영역은 줄어들게 된다. 화학적으로는 동일한 존재를 다루니 이것을 화학적 브롤리앙 영역으로 변환하여 설명하는게 적절하다. 이 변환이 말처럼 쉬운 일이 아니어서 분석이 어려운 하나의 이유이며, 스핀이 θ, ϕ 만큼 돌아간 각은 N을 변화하면서 여러 경우에 대해 계산을 수행해야만 한다. 이점은 굉장히 중요한 요인인데, 제일원리계산으로 비공선자성 상태를 알고자 하는데, 스핀스�파이럴을 기술하는 \mathbf{q} 벡터 또는

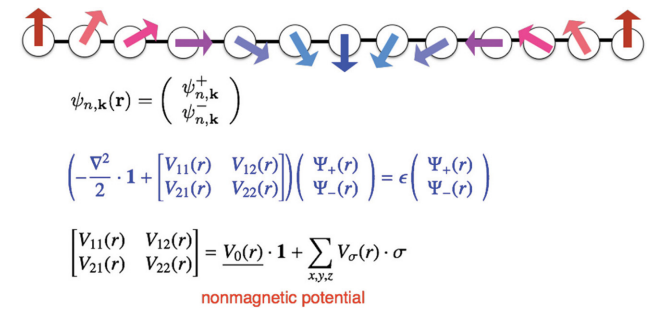


Fig. 9. (Color online) Simple one-dimensional spin spiral state. To retain the crystal periodicity, the spin should be identical after N repetition, which can be represented by 2×2 Kohn-Sham equation.

자기 단위 세포의 크기를 현재의 능력으로는 시행착오로 알 수 밖에 없다는 것이다.

V. 맺는글

이글은 제일원리계산에 기반한 자성 연구를 상당히 개괄적이고 간략하게 기술하였다. 비전문가를 주된 독자로 삼은 글이기에, 아주 자세하고 엄밀한 설명은 최대한 피하였다. 이에 행여 제일원리계산 혹은 범밀도함수론에 대한 보다 더 자세한 공부를 원하는 독자들을 위해 현재 출판된 저서들을 소개하는 것으로 글을 맺을까 한다. University of Illinois-Urbana & Champaign에서 은퇴한 Richard M. Martin의 저서가 호평을 받는 편이다[18]. 이 책은 전반적인 범밀도함수론에 대한 소개뿐 아니라, 기본이 되는 다체계이론에 대해서 간략히 잘 설명한 편이다. 저자가 pseudopotential 방법론의 전문가인 지라, all-electron 방법론은 상대적으로 간략한 편이다. 또 하나의 저서는 Jorge Kohanoff의 저서가 심도 있게 여러 사안을 잘 다룬 책이다[19]. 그외에 보다 더 엄밀한 물리 배경 지식에 기반을 둔 Kübler의 저서가 있는데, 특별히 유동 자성(itinerant magnetism)에 기반한 설명이 일품이다[20].

감사의 글

이 논문은 2009년도 교육부의 중점연구소 지원 사업(NRF-2009-0093818)과 2015년도 미래창조과학부의 기초연구지원 사업(2017R1D1A1B04033941)의 지원, 그리고 과학기술부의 미래소재디스커버리 사업(NRF-2015M3D1A1070465)로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었기에 이에 고마움을 표합니다.

References

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [4] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [5] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [6] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [7] E. Wimmer and A. J. Freeman, Electronic Structure Vol. 2, Edited by K. Horn and M. Scheffler, Series: Handbook of Surface Sciences (2000).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [9] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [10] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, and M. Levy, Phys. Rev. B **53**, 3764 (1996).
- [11] R. Asahi, W. Mannstadt, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **62**, 2662 (2000).
- [12] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [13] A. I. Lichtenstein, M. I. Katnelson, V. P. Antropov, and V. A. Gubanov, J. Magn. Magn. Mater. **67**, 65 (1987).
- [14] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [15] J. Sinova, Sergio O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back, and T. Jungwirth, Rev. Mod. Phys. **87**, 1213 (2015).
- [16] Naoto Nagaosa, Jairo Sinova, Shigeki Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, Rev. Mod. Phys. **82**, 1539 (2010).
- [17] Di Xiao, Ming-Che Chang, and Qian Niu, Rev. Mod. Phys. **82**, 1959 (2010).
- [18] R. M. Martin, Electronic Structure: basic theory and Practical Methods, Cambridge.
- [19] Jorge Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods, Cambridge.
- [20] J. Kübler, Theory of Itinerant Electron Magnetism, Oxford University Press.