위상 절연체의 전자 구조에 대한 제일원리적 계산

DOI: 10.3938/PhiT.20.010

한진희·문창연·최형준

First-principles Electronic Structure Calculations of Topological Insulators

Jinhee HAN, Chang-Youn MOON and Hyoung Joon CHOI

Recently found topological insulators (TIs) have been attracting much attention of scientists in various disciplines. TIs are characterized by insulating bulk states and conducting surface states which are robust against perturbations preserving time-reversal symmetry. First-principles calculational methods for electronic structures are based on the density functional theory (DFT) and they are very efficient and reliable in finding out candidates for topological insulators and predicting their physical properties. This article briefly reviews contributions and achievements of DFT calculations in the investigation of topological insulators.

저자약력

한진희는 2008년부터 연세대학교 물리학과 석박통합과정에 재학 중으로 응집 물질과 나노구조에서 나타나는 전자구조 특성에 대해 연구하고 있으며, 최근에는 위상 절연체의 표면 전자 구조에 대해 중점적으로 연구 중이다. (jinheehan@yonsei.ac.kr)

문창연 박사는 한국과학기술원(KAIST) 이학박사(2005년)로서 2005년부터 2년간 미국 국립 재생 에너지 연구소(NREL) 연구원으로 재직하였고, 2007년부터 1년간 한국과학기술원 연구원으로 재직하였으며, 2008년부터 연세대학교 물리학과 연구원으로 재직 중이다. 철 초전도체와 위상 절연체 등을 포함한 다양한 물질의 물성을 제일원리적 방법으로 연구하고 있다. (cymoon@yonsei.ac.kr)

최형준 교수는 서울대학교 이학박사(2000년)로서 2000년부터 3년간 미국 버클리 캘리포니아 대학교 밀러연구원으로 재직하였고, 2003년부터 2년간 고등과학원 계산과학부 교수로 재직하였으며, 2005년부터 연세대학교 물리학과 교수로 재직 중이다. (h.j.choi@yonsei.ac.kr, <http://web.yonsei.ac.kr/choi>)

들어가는 글

최근 들어 위상 절연체의 물리적 성질에 대한 학계의 관심이 점차 높아지고 있다. 위상 절연체는 물질 내부에 에너지 간격(energy gap)이 있어 내부를 통해 전류가 흐르지 못하지만, 물질의 표면에 위상적으로 보호되는(topologically protected) 전도성 표면 상태가 있어 표면으로 전류가 흐르는 물질이다. 일반적인 부도체에서도 전도성 표면 상태가 있을 수 있지만, 이는 표면에 있을 수 있는 작은 섭동(perturbation)에 의하여 쉽게 에너지 간격이 열리면서 전도성을 잃어버리기 쉬운 표면 상태이다. 하지만 위상 절연체에서는 표면 상태가 시간 역전 대칭성에 의해 강하게 보호되어 일반적인 부도체에서와 달리 전도성을 잘 유지할 수 있다.

밀도 범함수 이론(density functional theory)에 기초한 제일원리적 전자구조계산(first-principles electronic structure calculation) 방법론은 위상 절연체 후보 물질을 발견하고 그 특성을 예측하는데 매우 효과적이고 신뢰할 수 있는 방법이다. 본 글에서는 제일원리적 계산 방법론을 중심으로 전자 구조 계산 연구가 위상 절연체 연구에 기여하고 있는 바를 간략히 소개한다.

3차원 위상 절연체의 벌크 전자 구조

위상 절연체는 2차원 위상 절연체와 3차원 위상 절연체로 분류할 수 있는데, 그 중 3차원 위상 절연체는 약한 위상 절연체와 강한 위상 절연체로 나누어진다. 약한 위상 절연체는 표면 방향에 따라 전도성 표면 상태가 존재할 수도 안 할 수도 있지만, 이와 달리 강한 위상 절연체는 위상 절연체의 가장 중요한 성질인 전도성이 있는 표면 상태가 시료 표면의 방향이나 표면 구조에 관계없이 항상 존재한다. 이 때문에 강한 위상 절연체에 대한 연구가 매우 활발히 수행되고 있다.

처음 알려진 3차원 강한 위상 절연체는 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 합금이었

Fig. 1. (a) Crystal structure of Bi_2Se_3 with three primitive lattice vectors denoted as $\mathbf{t}_{1,2,3}$. (b) Top view along the z -direction. The triangle lattice in one quintuple layer has three different positions, denoted as A, B and C. (c) Side view of the quintuple layer structure. Along the z -direction, the stacking order of Se and Bi atomic layers is C(Se1')-A(Se1)-B(Bi1)-C(Se2)-A(Bi1')-B(Se1')-C(Se1).^[2]

지만, 이 물질은 내부에서의 에너지 간격이 수십 meV 정도로 매우 작아서 표면 상태에 의한 전도성이 내부 상태의 열적 들뜸에 의한 전도성과 구별되기 어렵고, 이로 인하여 표면 상태의 활용 가능성이 낮았다.^[1] 하지만 뒤이어 위상 절연체임을 알게 된 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 는 내부의 에너지 간격이 더 커서 (Bi_2Se_3 의 경우 약 0.3 eV) 이들 물질을 대상으로 위상 절연체의 성질에 대한 연구가 실험적으로 이론적으로 활발해졌다.^[2]

3차원 위상 절연체 중 가장 대표적인 Bi_2Se_3 는 마름모꼴(rhombohedral) 격자 구조를 갖고 있다. 이 구조는 그림 1에서 볼 수 있듯이 Bi 원자와 Se 원자가 층층이 쌓여 있는 형태이며, 5개 층(quintuple layer, QL)이 기본 구성 단위이다. 이 기본 구성 단위는 Se 원자층 3개와 Bi 원자층 2개가 서로 교대로 쌓인 형태이며, 각 원자 층에서는 원자들이 삼각 격자로 배열되어 있다.

Bi_2Se_3 벌크(bulk)의 전자구조에서 가장 중요한 특징은 그림 2(a)에서와 같이 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit interaction)이 없다고 가정한 경우에는 채워진 전자 상태 중 에너지가 가장 높은 상태와 채워지지 않은 전자 상태 중 에너지가 가장 낮은 상태가 모두 전자의 결정 운동량(electron crystal momentum)이 0이 되는 파동 벡터 공간(wave vector space)의 감마점(Gamma point)에서 생기는 직접형 에너지 간격(direct energy gap)을 만드는데, 스핀-궤도 상호작용

Fig. 2. (a) Band structure for Bi_2Se_3 without (a) and with (b) spin-orbit coupling. The dashed line indicates the Fermi level.^[2]

을 실제와 같이 고려하면 에너지 간격이 그림 2(b)와 같이 간접형(indirect)으로 바뀐다. 이와 같이 기존의 가전자띠(valence band)와 전도띠(conduction band)의 에너지가 뒤바뀌는 변화를 에너지띠 뒤집힘이라 하며, 에너지띠 뒤집힘이 스핀-궤도 상호작용에 의해 발생하는 것이 위상 절연체의 내부 전자 구조에서 공통적으로 나타나는 특징이다. 이 때문에 위상 절연체 물질들은 모두 스핀-궤도 상호작용이 강한 원자들을 포함하며, 제일원리적 전자 구조 계산에서는 스핀-궤도 상호작용을 인위적으로 켜고 끄으로써 이러한 에너지띠 뒤집힘을 직접적으로 확인할 수 있다.

위상 절연체 표면 상태의 물성 계산

Bi_2Se_3 [111] 방향 표면에서의 전자 구조를 살펴보면, 그림 3과 같이 파동 벡터 공간의 감마점에서 전도성이 있는 표면 상태들이 겹치면서 디랙점(Dirac point)을 형성하는 것을 볼 수 있다. 페르미 에너지와 비슷한 에너지를 가지는 표면 상태들이 실공간(real space)에서 어떻게 분포해 있는지를 살펴보면, 그림 4(a)에서와 같이 표면에서 약 2 QL 정도(약 2 nm)의 깊이까지만 강하게 존재하는, 표면에 몰려있는 상태임을 알 수 있다.

이 표면 상태를 파동 벡터 공간에서 좀 더 자세히 살펴보면 디랙점 부근에서 전자의 에너지(E)와 결정 운동량($p = \hbar k$)이 서로 비례하는 분산관계($E \propto p$)를 가지는 것을 알 수 있다. 이러한 선형적 결정 운동량-에너지 분산 관계(crystal momentum-energy dispersion relation)는 기존의 양자역학에서 일반적으로 사용하는 슈뢰딩거 방정식이 아니라 상대론적 운동을 하고 스핀이 1/2인 페르미온을 기술하는 디랙 방정식을 사용해야 물리적인 의미를 잘 이해할 수 있다. 입자의

REFERENCES

- [1] D. Hsieh *et al.*, Nature **452**, 970 (2008).
- [2] H. Zhang *et al.*, Nature Physics **5**, 438 (2009).

Fig. 3. Energy and momentum dependence of the local density of states for Bi_2Se_3 on the [111] surface. The red regions indicate bulk energy bands and the blue regions indicate bulk energy gaps.^[2]

Fig. 4. (a) The spatial charge distribution within an energy window of 10 meV around the Fermi level. The top atomic layer means the surface of the Bi_2Se_3 slab. (b) The spin-resolved Fermi surface of surface states. The Fermi surfaces are denoted by a red circle, and the in-plane spin orientation is indicated by green arrows.^[3]

속력이 빛의 속력(c)에 가까운 경우에는 입자의 에너지가 특수 상대성 이론에 의하여 $E^2 = P^2c^2 + m^2c^4$ 로 표현되는데 입자의 질량 m 이 없는 경우에는 입자의 에너지와 운동량이 서로 비례하게 된다. 디랙 방정식으로 위상 절연체의 표면 상태를 기술하는 경우에는 빛의 속도 c 대신 페르미 속도 V_F 가 들어가게 되는데, 이 페르미 속도 V_F 는 Bi_2Se_3 의 경우 제일 원리적 전자 구조 계산으로 약 5×10^5 m/s (광속의 약 0.2%)인 것으로 알려져 있다.^[2]

이러한 선형적 결정 운동량-에너지 분산 관계는 작년 노벨 물리학상의 주제였던 그래핀에서도 나타난다. 하지만 그래핀에서는 디랙점에서 겹친 전자 상태들이 서로 다른 유사 스핀(pseudo-spin)으로 구별되는 것과 달리, 위상 절연체의 표면 상태들은 실제 스핀을 가지고 있다. 그림 4(b)는 Bi_2Se_3 의 (111) 표면에서 페르미 에너지에 가까운 에너지를 가지는 표면 상태들의 스핀 벡터를 보여준다. 이 같은 나선형(helical)

Fig. 5. The evolution of the doubly degenerate gapless Dirac cones for the two-dimensional surface states, in the presence of both inter-surface coupling and structure inversion asymmetry, into gapped hyperbolas that also split in the k -direction. The blue solid and green dashed lines correspond to the states residing near the top and bottom surfaces, respectively.^[4]

스핀 구조는 선형적 분산 관계를 만족하는 표면 전자 상태의 스핀과 결정 운동량의 방향이 서로 연계되어 있음에 보여주며, 이는 디랙 방정식을 따르는 디랙 페르미온 상태가 가지는 특징이다. 이와 같이 표면 상태의 스핀이 결정 운동량과 연계되어 있는 특성을 이용하면, 표면 전류를 조절함으로써 스핀 전류를 만들어낼 수 있다. 전하와 스핀을 모두 제어하려는 스핀트로닉스 분야에서는 이러한 가능성을 고려하여 위상 절연체를 중요한 후보 물질로 고려하고 있다.

얇은 위상 절연체의 표면 상태

두께가 두꺼운 위상 절연체 시료에서는 표면 상태가 위에 서술한 것과 같이 위상적으로 보호되지만, 시료의 두께가 아주 얇아져서, 시료의 한쪽 표면에 있는 표면 상태와 반대쪽 표면에 있는 표면 상태가 공간적으로 겹치게 되면, 두 표면 상태가 서로 상호작용하여 에너지 간격을 만들어 낼 수 있다. 그리하여, 두께가 매우 얇은 위상 절연체 시료는 표면 상태가 시료의 두께에 민감하게 의존하는데, 이러한 시료에 수직하게 전기장을 걸면, 전기장의 세기에도 민감하게 의존한다. 실험과 달리 제일원리계산을 비롯한 이론 계산에서는 시료의 크

REFERENCES

- [3] W. Zhang *et al.*, New Journal of Physics **12**, 065013 (2010).
- [4] W.-Y. Shan *et al.*, New Journal of Physics **12**, 043048 (2010).

Fig. 6. Band structures of $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ with (a) fully optimized crystal structure and (b) 0.5% reduction of ab -lattice constants. Dirac cone in (b) and its contours are plotted on (c) the k_x - k_y plane and (d) the k_z - k_x plane.^[6]

기와 전기장 등 외부 조건을 계산의 조건으로 가정하여 정밀히 조절할 수 있기 때문에 체계적인 연구에 매우 용이하다.

위상 절연체 시료의 두께가 충분히 두꺼워 양 표면이 서로 상호작용하지 않을 때는 그림 5의 왼쪽에서와 같이 두 개의 표면에 국소되어 있는 디랙 콘 띠 구조가 서로 같은 에너지를 가지고 겹쳐서 나타난다. 이 상태에서 표면에 수직으로 전기장을 가하게 되면 구조 반전 비대칭(structure inversion asymmetry)이 생겨서 두 표면에 각각 국소화된 띠 디랙 콘이 에너지적으로 분리된다. 반면에 전기장이 없는 상태에서 두께가 얇아져서 서로 상호작용을 하게 되면 그림 5의 가운데 위쪽 그림과 같이 에너지 간격이 열리게 된다. 이 두 가지 효과가 같이 나타나게 되면 그림 5의 오른쪽 그림과 같은 띠 모양을 가지게 된다.^[4] 이 같은 현상은 실험적으로도 관찰이 되었다. 기판 위에 놓여진 Bi_2Se_3 시료는 기판과 시료와의 상호 작용에 의해 유효 전기장이 걸리게 되고 따라서 구조 반전 비대칭이 나타난다. 이러한 상황에서 시료의 두께를 늘리면 에너지 간격의 크기가 점차 감소하고 유효 전기장의 세기가 점차 강해지는 효과가 예상되며, 광전자 방출 실험을 통해 관찰되었다.^[5]

새로운 위상 절연체 탐색

위에 살펴본 Bi_2Se_3 및 관련 물질들의 특성에 대한 연구 외에도 새로운 위상 절연체 물질을 찾기 위한 시도들이 활발히 진행되고 있다. 특히, 위상절연체의 전자 구조적 특징인

Fig. 7. Atomic structure of the Bi_2Se_3 (221) surface showing quintuple layers slanted by 58 degrees with respect to the (111) surface.^[9]

에너지 띠 뒤집힘과 위상적으로 보호되는 전도성 표면 상태를 직접 확인할 수 있는 제일원리적 계산 연구가 이러한 목적에 매우 효과적이다. Bi_2Se_3 계열과 유사한 결정 구조를 가지며 납 원자가 들어간 납 기반 칼코겐 계열 물질(Pb-based chalcogenide series)에서도 그림 6과 같이 전도성이 있는 표면 상태가 존재할 수 있다는 이론 연구 결과가 보고되었으며,^[6] 삼원계 호이슬러(ternary Heusler) 화합물 중에서 내부 전자 구조의 에너지 띠 뒤집힘이 있지만 에너지 간격이 0인 물질들을 대상으로 물질의 격자를 변형시키거나 HgTe와 같이 양자점 구조로 만들어 위상 절연체 상태를 이끌어내는 연구가 발표되었다.^[7] 또한 최근에는 기존에 위상 변화 메모리(PRAM)의 물질로 알려진 결정화된 Ge-Sb-Te (GST) 물질에서 원자층이 쌓이는 방식에 따라 층과 층 사이의 계면에서 위상 절연체의 표면 상태가 나타날 수 있다는 연구 결과가 발표되는 등^[8] 새로운 위상 절연체 물질을 찾고자 하는 연구가 제일원리적 전자 구조 계산을 통해 활발히 진행되고 있다.

다른 방향 표면의 표면 상태 탐색

위에 소개된 결과들을 포함하여 지금까지 Bi_2Se_3 나 이와 유사한 위상 절연체 물질들의 표면연구는 모두 QL들 사이의 표면, 즉 (111) 표면에 한정되어 있었다. 그러나 다른 방향의 표면이 여러 가지 실험상황에서 포함되는 경우가 많은데, 계단 가장자리(step edge)나 나노리본/나노선 구조와 같은 경우

REFERENCES

- [5] Y. Zhang *et al.*, Nature Physics **6**, 584 (2010).
- [6] H. Jin *et al.*, arXiv:1007.5480 (2010).
- [7] S. Chadov *et al.*, Nature Materials **9**, 541 (2010).
- [8] J. Kim *et al.*, Physical Review B **82**, 201312 (2010).
- [9] C.-Y. Moon *et al.*, arXiv:1101.0210 (2010).

Fig. 8. Electronic structure of the Bi_2Se_3 (221) surface. (a) Calculated side-surface electronic band structure from the Brillouin-zone center to boundaries along the two reciprocal lattice vectors. Filled regions denote bulk continuum states projected on the surface Brillouin zone. (b) Equi-energy contour at 20 meV below the Dirac point. Arrows denote calculated spins of the states at each k .^[9]

를 예로 들 수 있다. 필자들의 최근 연구^[9]에서 (111) 표면 이외에 실험적으로 가능성이 높은 (221) 표면(그림 7)에 대한 제일원리 계산을 수행하였다. 밴드 구조를 조사한 결과 그림 8(a)에서와 같이 감마점 주변에서 두 개의 에너지띠가 선형으로 교차하는 전형적인 디랙 콘 형태가 나타났으며, 이는 Bi_2Se_3 와 같은 강한 위상 절연체가 임의의 표면에서 홀수 개의 디랙 콘을 갖는다는 위상 띠 이론과 일관된 결과이다. 그러나 (111) 표면의 디랙 콘과는 달리 방향에 따라 이방성을 나타내는 띠 구조를 가지고 있음이 밝혀졌으며, 디랙점에서 충분히 가까운 등(等)에너지 선의 모양은 거의 완벽한 타원형이 된다. 그림 8(b)에서 보듯이 표면 각 상태의 스핀 방향은 (111) 표면에서와 같이 각 상태의 결정 운동량 방향에 거

의 수직인 것으로 나타났으며, 이때 스핀의 크기는 결정 운동량 방향에 따라 변화한다.

또한 앞서 언급했듯이 여러 실험상황에서 나타날 수 있는 다른 표면들간의 접합, 여기서는 (111)과 (221) 표면 사이의 접합구조에서 전자의 수송특성을 간단한 모형 해밀토니안의 해로부터 연구한 결과, 광학의 경계면 문제와 유사한 특성을 가짐을 발견하였다. 각 표면에서의 전자의 위상 속도의 역수가 광학에서의 굴절률과 같은 역할을 하여, 스넬의 법칙과 전 반사와 같은 광학 현상들이 위상 절연체의 표면 접합에서 일어날 수 있음을 보여 향후 다양한 관련 연구의 기폭제로서의 역할을 할 것으로 기대된다.

나오는 글

본 글에서는 밀도범함수 이론에 근거한 제일원리적 전자 구조 계산 방법론이 위상 절연체 연구에 기여한 바를 간략히 서술하였다. 제일원리적 전자 구조 계산 방법론은 위상 절연체의 부도체적 내부 상태와 도체적 표면 상태를 직접적으로 확인할 수 있어서, 효율적이고 신뢰도가 높은 방법이다. 표면 디랙 상태의 에너지-운동량 관계와 스핀 구조, 파동 함수의 실공간 분포를 직접적으로 예측할 수 있으며, 각분해 광전자 분광법의 결과와 비교할 때, 실험 결과에 정량적으로 매우 가까운 값들이 예측됨을 알 수 있다. 제일원리적 계산 방법론이 향후에 더욱 활용 가능한 위상 절연체의 조성 및 구조를 예측 또는 설계하는데 기여할 것으로 예상되며, 기존의 절연체 또는 도체와 다른 물리적 특성을 예측하는 것에도 크게 기여할 것으로 예상된다.