제일원리에 기반한 강상관 전자계의 전자구조 계산: DFT+U와 DFT+DMFT 방법론

DOI: 10.3938/PhiT.26.037

한명준·심지훈

First-principles Electronic Structure Calculations of Strongly Correlated Electron Systems: DFT+U and DFT+DMFT

Myung Joon HAN and Ji Hoon SHIM

In this article, we briefly discuss DFT+U and +DMFT in a comparative way and from a practical point of view. Both methods share many common features; not only the basic idea but the important technical issues such as determination of interaction parameters and defining double-counting functionals. We first introduce the common basic idea of two methods with DFT+U as an example, and discuss how the formal differences can lead to different material characteristics in the result. The characteristic features of DFT+DMFT as a 'dynamical' approximation are then presented and discussed in comparison with DFT+U.

들어가는 말

1960년대 중반, 전자의 밀도(electron density)를 이용하여 고체계(solid-state systems)를 기술하고자 했던 오래된 아이디어가 월터 콘(Walter Kohn) 등에 의해 '밀도범함수 이론(density functional theory: DFT)'으로 재탄생하였다. 그리고 이에 기반한 소위 '제일원리 계산(first-principles calculations)'은 물리학과 화학, 재료과학 등 많은 학문분야에서 눈부신 성공을 거두었다. 밀도범함수 이론은 이론 자체와 알고리즘 측면에서 구

준한 발전을 거듭해 왔으며 특별히 컴퓨터 및 전산과학의 발전에 힘입어 이제는 표준적인 응집물리 연구 방법론으로 자리잡았다.

그러나 최신의 제일원리 기법을 통해서도 정확히 기술하기 어려운 현상들이 있다. 그 가운데 소위 '전자 간 상호작용이 강한 물질들(correlated electron systems)'은 가장 대표적인 사례로 흔히 꼽힌다. 표준적인 제일원리 계산의 근사법들, 예를 들어 LDA(local density approximation), GGA(generalized gradient approximation) 등은 이와 같은 물질들에 적용될 경우 정성적으로 잘못된 전자구조 예측을 내놓게 되는데, 이러한 이유로 강상관 전자계에 대한 제일원리적 접근은 초기부터 난제로 여겨졌다. 1980년대 중반 정도의 시점에서 보면, 한편으로 기저 이론(basis set theory), exchange-correlation(XC) 표현이론, 슈도포텐셜(pseudopotential) 이론 등이 상당한 수준으로 발전하게 되고 이에 따라 제일원리 계산은 높은 신뢰도를 얻게 된다. 그리고 동시에 1986년 구리 산화물 고온 초전도체의 발견으로 강상관 전자계에 대한 관심은 그 어느 때보다 높아지게 되었다. 이 시기를 즈음하여 다양한 새로운 제일원리 계산 방법론들이 강상관 전자계를 기술하기 위하여 제안되었다. 그 가운데 가장 잘 알려지고 가장 널리 사용되고 있는 것은 아마도 1991년 처음 등장한 DFT+U(또는 LDA+U, GGA+U)일 것이다. 제일원리 계산이 강상관 전자계의 이해에 기여할 수 있는 방식은 여러 가지가 있겠으나, 가장 흔히 요구되는 것은 역시 신뢰할 만한 전자구조 및 에너지 기술/예측이라는 점에서, 대표적인 방법론인 DFT+U와 그 상위버전인 DFT+DMFT(dynamical mean-field theory)를 비교하여 이해해 보는 것은 여러모로 유익할 것이다.

본 글에서는 이 두 가지 방법의 기본 아이디어를 비교하며 소개하고자 한다. 서로 밀접한 연관이 있는 이 두 방법론은 유사점과 차이점을 모두 가지는데, 우리는 비교적 잘 알려져 있고 널리 사용되고 있는 DFT+U를 먼저 논의할 것이다. DFT+DMFT와도 공통되는 기본 아이디어를 우선 소개한 후, 흔히 간과되는 중요한 포인트들을 정리해 봄으로써, 특별히 갈수록 늘어가는 관련 방법론의 사용자들에게 도움을 주고자 한다. 뒷부분에서는 상대적으로 덜 알려져 있는 DFT+DMFT의 개념과 특

저자약력

한명준 교수는 서울대학교에서 물리학 박사를 취득하였으며 미국 U.C. Davis, Columbia University, Argonne National Lab 등에서 박사후 연구원 과정을 거친 후, 2012년부터 KAIST(한국과학기술원) 물리학과에 재직 중이다.(mj.han@kaist.ac.kr)

심지훈 교수는 포항공과대학교 물리학 박사를 취득하였으며, 포항공과대학교와 미국 Rutgers University에서 박사후 연구원을 거친 후, 2009년부터 포항공과대학교 화학과에 재직 중이다.(jhshim@postech.ac.kr)

정을 DFT+U와의 비교를 통해 알기 쉽게 설명하려 하였다.

핵심 아이디어와 관련 이슈들

1. 기본 아이디어 (DFT+U를 중심으로)

DFT+U는 간단한 아이디어에서 출발한다.^[1] 즉, LDA 또는 GGA XC 에너지 표현의 기본이 되는 균일 전자(homogeneous electron gas) 모델을 포기하고, 대신 강상관 전자계를 기술하는 데에 적합한 것으로 알려져 있는 허바드 모델(Hubbard model)에서와 같이 강상관 공간(subspace)을 따로 기술하는 것이다. 이에 따라 기존의 LDA 에너지 범함수에

$$E^U = E^{\text{int}} - E^{\text{dc}}$$

와 같은 항을 추가해 주게 된다. 이때 E^{int} 은 허바드 모델에서의 상호작용 항(interaction term)과 같은 방식으로 표현되며, E^{dc} 는 E^{int} 이 LDA에서 표현되었던 것만큼을 빼주기 위한 것으로 'double counting 에너지'라고 불린다. 따라서 강상관 오비탈(예를 들어, 전이금속 산화물에서의 3d 오비탈, 희토류에서의 4f 등)들에만 선택적으로 작동하는 오비탈 범함수(orbital-dependent functionals)의 일종이라 볼 수도 있다. 이와 같은 에너지 표현식은 오비탈 포텐셜(orbital-dependent potential)을 주고 이로부터 특정 오비탈 내에서 기대하는 강상관 현상이 다른 전자 상태들과 함께 어우러져 일관성 있게(self-consistent) 기술되게 된다.

이러한 계산법은 큰 성공을 거두었다. 특별히 초기 구리 산화물 고온 초전도체를 비롯, 대표적인 강상관 물질들의 전자구조를 상당히 합리적으로 기술하는 것이 보고되면서 주목을 받았다. 함수 꼴 등 formalism 자체에 있어서도 꾸준한 발전이 이어졌으며,^[1-6] 이에 힘입어 최초의 full potential LMTO(linearized muffin-tin orbital) basis^[1]뿐 아니라 full potential FLAPW(linearized augmented plane-wave),^[7] PAW plane-wave,^[8] pseudopotential plane-wave,^[9] pseudopotential local orbital^[10] 등 표준적인 방법론에서 구현되면서 널리 보급되었다.

30년 가까운 시간이 흐른 지금 시점에서 볼 때 DFT+U는 같은 목적으로 개발된 다른 방법론들과 비교하여 눈에 띄는 장점들이 있다. 우선 계산량과 속도가 LDA와 비교할 때 사실상 차이가 없으며, 상호작용(interaction)을 기술하기 위해 도입된 인자들(parameter; 허바드 U 와 훈트 J 등)은 뚜렷한 물리적 의미를 갖고 있다. 이렇게 물리적 직관을 담은 인자들을 사용하기 때문에, 외삽법(extrapolation) 등에 의해 정해지는 인자들에 의존하는 방법들과 비교할 때, 작위적인 시뮬레이션이라는 비판에서 자유로우며 실험과의 비교, 해석 등에서 합리적

인 토론이 가능하게 해 준다.

2. 함수별 차이점과 관련 이슈

이상에서 간략하게 소개한 DFT+U의 기본 아이디어는 뒤에서 서술할 DFT+DMFT와 차이가 없다. 다만 DMFT에서는 강상관 공간에 작용하는 전자 간 상호작용(correlation)을 한 단계 높은 수준에서 기술하게 된다. DFT+U가 DFT+DMFT의 하트리 근사(Hartree approximation)에 해당한다는 것은 잘 알려져 있다. 따라서 DFT+U 방법론이 갖는 특징들 가운데 상당수는 DFT+DMFT에도 그대로 해당되는데 여기에서는 그 가운데 최근에 알려진 몇 가지 중요한 점들을 정리해 보기로 한다.

우선 물성 연구를 수행하고자 하는 사용자 입장에서 가장 눈에 띄는 특징은 DFT+U에도 여러 가지 버전이 있다는 점일 것이다. 제일원리 소프트웨어를 이용하여 DFT+U 계산을 시작하려 할 때 가장 먼저 할 일은 어떤 버전(version) 또는 어떤 함수 형태(functional form)의 DFT+U를 선택할 것인지 결정하는 것이다. 1991년 Anisimov 등에 의해 최초로 제안되었던 함수는^[1] 현재는 'AMF(around the mean field)'라는 이름으로 흔히 불린다. 근래에 보다 더 많이 사용되고 있는 함수 형태는 'FLL(fully localized limit)'이라고 불리며,^[5] 'simplified rotationally invariant form' 또는 간단히 'Dudarev form'이라고 부르는 함수 꼴^[11]도 그 일종으로 볼 수 있다. 이들은 모두 위에서 설명한 기본적인 아이디어에서는 같지만, 상호작용을 표현하는 구체적인 표현식은 차이가 있고, 따라서 'double counting'을 기술하는 방식 역시 달라진다. 이는 LDA와 GGA에도 여러 가지 버전이 있고 몇몇 표준적인 함수 꼴들이 주로

REFERENCES

- [1] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [2] V. I. Anisimov, I. V. Solov'yev, M. A. Korontin, M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **48**, 16929 (1993).
- [3] M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994).
- [4] I. V. Solov'yev, P. H. Dederichs and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **50**, 16861 (1994).
- [5] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, R5467 (1995).
- [6] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel and A. I. Liechtenstein, Phys. Rev. B **67**, 153106 (2003).
- [7] A. B. Shick, A. I. Liechtenstein and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **60**, 10763 (1999).
- [8] O. Bengone, M. Alouani, P. Blochl and J. Hugel, Phys. Rev. B **62**, 16392 (2000).
- [9] Z. Fang and K. Terakura, Phys. Rev. B **64**, 020509R (2000); M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *ibid.* **71**, 035105 (2005).
- [10] M. J. Han, T. Ozaki and J. Yu, Phys. Rev. B **73**, 045110 (2006).
- [11] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).

Fig. 1. Energy distributions calculated by four different choices of DFT+U functionals. (a)-(e) and (f)-(j) are obtained from FLL and AMF functionals, respectively. For DFT XC energy, LSDA/SGGA was used for (a)-(d) and (f)-(i), and (spin-unpolarized) LDA/GGA for (e) and (j). U is fixed to 5 eV. See Ref.12 for more details.

널리 사용되고 있다는 점을 생각할 때 그리 놀라운 것은 아니다. 다만 중요한 것은 각 함수 꼴을 선택했을 때 어떤 차이가 발생할 수 있는지 이해하는 것이라 하겠다. 잘 알려진 물질별 상호작용 인자(interaction parameter) 결정의 모호성에 더하여 이와 같은 함수 표현식의 차이, LDA와 LSDA의 차이(즉, LDA+U vs LSDA+U 또는 GGA+U vs SGGA(spin-polarized GGA)+U) 등을 고려하면, 같은 DFT+U 계열의 계산이라 하더라도 그 결과는 상당히 달라질 수 있다는 점은 주목할 만하다.

놀랍게도 이러한 선택이 어떠한 차이를 가져오는지는 최근까지 체계적으로 이해되지 못하고 있었다. 그림 1은 이 차이를 이해하기 위해 수행된 계산 결과이다. 앞서 소개한 함수 조합별 차이점들은 다음과 같이 간략히 다시 적어 볼 수 있다:

$$E_{cFLL}^U = E^{int} - \frac{1}{2} UN(N-1) + J \frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} - 1 \right),$$

$$E_{sFLL}^U = E^{int} - \frac{1}{2} UN(N-1) + J \frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} - 1 \right) + \frac{1}{4} JM^2,$$

$$E_{cAMF}^U = E^{int} - \frac{1}{2} UN^2 + \frac{1}{4} \frac{U+2lJ}{2l+1} N^2,$$

$$E_{sAMF}^U = E^{int} - \frac{1}{2} UN^2 + \frac{1}{4} \frac{U+2lJ}{2l+1} N^2 + \frac{1}{4} \frac{U+2lJ}{2l+1} M^2.$$

여기에서 N 과 M 은 각각 d 오비탈 내의 전자 개수와 자기 모멘트 값을 나타내고, l 은 각운동량 양자수를 의미한다. cFLL, sFLL은 각각 FLL 함수 형식이 LDA/GGA, LSDA/SGGA와 결합된 경우를 나타내며, 마찬가지로 cAMF와 sAMF은 AMF 꼴

로 표현된 DFT+U 함수가 각각 LDA/GGA, LSDA/SGGA와 결합된 경우에 해당한다(이에 이르는 보다 자세한 과정은 Ref. 12를 참고). 그림 1의 (a)-(e)와 (f)-(j)는 각각 FLL과 AMF에 의한 강상관 공간 내의 에너지 분포를 보여준다. 또한 비교를 위해 U 값은 5 eV로 고정하였으며 J 와 l 을 인자로 사용하였다. 스토너 인자 I 는 LSDA 또는 SGGA에 의한 exchange splitting 정도를 나타내기 위해 흔히 도입-사용되어 왔다. 따라서 그림 1의 (a)-(d)와 (f)-(i)에서 표현된 에너지의 경우 LSDA/SGGA의 효과가 포함된 것을 나타낸다. 전이금속 d 오비탈을 염두에 두고 모든 가능한 분포 상태(occupation configurations)에 대해서 얻어진 위의 결과는, J 와 l 의 변화에 따라 FLL과 AMF 결과가 뚜렷하게 구별된다는 것과 J 가 l 와 경쟁하는 모습을 동시에 보여주고 있다. 이는 l 가 J 와는 달리 조절 변수(control parameter) 또는 입력 변수(input parameter)가 아니라 LSDA/SGGA 부분에서 고유하게 결정된다는 점을 생각할 때, 물리적인 J 값의 범위를 정하는 이슈와 관련해서 상당한 모호성이 존재할 수 있음을 의미한다. 이 결과는 최근 일련의 사례 연구(case studies)에서 보고된 바와 일치하는 것이다.^[13] (e)와 (j)는 LSDA/SGGA 대신에 LDA/GGA

REFERENCES

- [12] S. Ryee and M. J. Han, arXiv:1709.03214 (2017).
- [13] J. Chen, A. J. Millis, and C. A. Marianetti, Phys. Rev. B **91**, 241111 (2015); H. Park, A. J. Millis, and C. A. Marianetti, *ibid.* **92**, 035146 (2015); H. Chen and A. J. Millis, *ibid.* **93**, 045133 (2016).

Fig. 2. The calculated spin potential difference for 21 representative electronic configurations in the unit of Hund J . For the definition of each configuration and further details, see Ref. 12.

를 사용하는 경우를 보여준다. 이 조합은 내재적인 인자인 I 없이 J 에 의해서만 훈트 원리(Hund physics)가 기술된다는 점에서 개념적으로 확실히 선호되는 면이 있다. 그러나 자성이 비국소적(delocalized un-correlated) 오비탈들에 의해 매개되는 RKKY 타입의 물질들이나 non-collinear 스핀으로 확장하는 경우에는 그 의미가 여전히 모호하다는 점에서 향후 더 깊은 이해와 연구가 진행되어야 할 주제이다. (a)와 (f)는 $J=0$ 인 경우를 나타내는데 multiplet 효과가 사라짐으로써 상당히 단순한 분포를 보여준다. 이 가운데 특별히 (a)는 널리 사용되고 있는 Dudarev 함수에 해당된다.

이와 같은 상호작용(interaction)과 double counting의 표현 방식, L(S)DA/(S)GGA와의 결합 등에 의해 야기되는 차이는 포텐셜에서도 뚜렷이 드러난다. 그림 2는 전이금속 산화물에서 볼 수 있는 대표적인 전자 상태들(electronic configurations)에 대하여 훈트 J 에 의한 업/다운 스핀 포텐셜의 차이를 계산한 것이다.^[12] 이는 위에서 고려했던 각각의 에너지 표현식에 대하여 스핀 포텐셜이 아래와 같이 주어지기 때문에, 예를 들어 'high spin d^5 '와 같이 특정 configuration이 정해지면 J 를 유닛으로 하여 나타낼 수 있다:

$$\begin{aligned}\tilde{V}_{cFLL,\alpha}^{U,\sigma} &= \tilde{V}_{J,\alpha}^{int,\sigma} + J\left(\frac{N}{2} - \frac{1}{2}\right), \\ \tilde{V}_{sFLL,\alpha}^{U,\sigma} &= \tilde{V}_{J,\alpha}^{int,\sigma} + J\left(N^\sigma - \frac{1}{2}\right), \\ \tilde{V}_{cAMF,\alpha}^{U,\sigma} &= \tilde{V}_{J,\alpha}^{int,\sigma} + J\left(\frac{2l}{2l+1} \frac{N}{2}\right), \\ \tilde{V}_{sAMF,\alpha}^{U,\sigma} &= \tilde{V}_{J,\alpha}^{int,\sigma} + J\left(\frac{2l}{2l+1} N^\sigma\right).\end{aligned}$$

여기에서 α 는 특정한 오비탈(예를 들어, d_{xy})을 나타내고 σ 와 N^σ 는 각각 스핀과 스핀- σ 를 갖는 d 오비탈 전자 개수를 가

리킨다. $\tilde{V}_{J,\alpha}^{int,\sigma}$ 는 상호작용(interaction) 포텐셜로서

$$\tilde{V}_{J,m1}^{int,\sigma} = \sum_{m2,\sigma'} \{ \langle m1,m2 | V_{Jee} | m1,m2 \rangle - \langle m1,m2 | V_{Jee} | m2,m1 \rangle \delta_{\sigma\sigma'} \} n_{m2}^{\sigma'}$$

과 같이 쓸 수 있으며, 이는 다시 라카-위그너(Racah-Wigner) 계수와 슬레이터(Slater) 적분의 조합으로 주어진다(보다 자세한 내용은 Ref. 12 참조). 우변의 두 번째 항들은 double counting 에너지로부터 온 것이다. 특별히, 위의 포텐셜은 허바드 U 와 훈트 J 가 모두 기여하는 강상관 공간 내의 포텐셜에서, 훈트 J 와 관련된 양만 표현한 것이다. 이는 double counting의 차이에 따른 훈트 J 와 스토너 I 간의 상호 경쟁을 이해하기에 효과적이다. 그림 2가 보여주듯이 cFLL과 cAMF에서는 스핀 포텐셜의 차이가 언제나 양수인 반면, spin-polarized 함수(즉, LSDA 또는 SGGA)가 사용되는 경우 그 양과 크기는 상태(configuration)에 따라 달라진다. 또한 sFLL/sAMF의 포텐셜은 cFLL/cAMF에 비해 눈에 띄게 작은 것을 볼 수 있는데, 이는 앞서서와 마찬가지로 J 와 I 의 상호 경쟁에 의한 효과가 나타난 것이다.

이상에서는 DFT+ U , DFT+DMFT의 기본이 되는 아이디어를 제일원리 관점에서 소개하고, 구체적인 함수 꼴별로 각각의 형식적인 차이와 그로 인해 발생하는 에너지, 포텐셜 상의 차이에 대하여 간략히 논의하였다. 아래에서는 DFT+ U 와 구별되는 DFT+DMFT의 주요한 특징들에 대해 이야기해 보도록 하자.

DFT+DMFT (DFT+ U 와의 차이점을 중심으로)

DFT+DMFT는 DFT+ U 와 마찬가지로 DFT에서 기술된 해밀토니안 중 특정 오비탈의 전자 상호작용항을 오비탈 범함수 형태로 접근한다.^[14,15] 전자 간 상호작용을 가지는 격자구조의 허바드 문제를 양자 불순물(quantum impurity) 문제로 치환하는 방식으로서 무한 차원(infinite dimension)의 경우 정확한 근사법으로 알려져 있다.^[16,17] 국소화된 양자 불순물 문제를 풀기 때문에 주어진 원자 위치에서 시간에 대한 전자의 거동은 정확하게 표현할 수 있는 반면, 공간에 따른 거동은 평균장 접근방식을 따르며 이로부터 '동역학적 평균장 이론(dynamical mean-field theory)'이라는 이름을 가지게 되었다. DFT+ U 는

REFERENCES

- [14] G. Kotliar *et al.*, Rev. Mod. Phys. **78**, 865 (2006).
- [15] K. Held, Adv. Phys. **56**, 829 (2007).
- [16] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth and M. J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- [17] G. Kotliar and D. Vollhardt, Phys. Today **57**, 3, 53 (2004).

Fig. 3. Schematic algorithm of DFT+DMFT.

간단하고 효율적인 하트리 근사를 사용하는 반면, DFT+DMFT는 IPA, NCA, OCA, CTQMC, NRG 등 지난 수십 년간 개발되어온 양자불순물 풀이 방식을 적용하여 전자의 동역학을 효과적으로 기술할 수 있다.^[18,19] 이러한 격자 문제(lattice problem)와 양자불순물 문제를 연결하는 DMFT 알고리즘은 그림 3에 표현되었다. 먼저 전자의 밀도를 기반으로 구성된 DFT 해밀토니안은 고유의 에너지 ϵ_k 와 상태함수 ψ_k 를 제공한다. DFT+DMFT는 전자의 상호작용이 중요한 역할을 하는 d 또는 f 오비탈 등을 국소 오비탈(local orbital)로 전사(projection)하여 실질적인 양자 불순물 문제를 구성하며, 격자에 해당하는 정보는 국소 오비탈과 주변 오비탈(bath)의 함수인 $\Delta(i\omega)$ 로 표현된다. 이를 바탕으로 양자불순물 문제를 풀고, 이 결과로부터 얻은 DMFT 자기에너지(self-energy $\Sigma(i\omega)$)를 다시 격자를 기술하는 DFT 해밀토니안에 끼워 넣는 방식의 DMFT self-consistency 계산을 진행한다. 이는 기본적으로 DFT+U와 같은 방식이나, DFT+DMFT의 경우 시간에 따른 요동(fluctuation)에 해당하는 에너지 의존성을 포함하여 상호작용 항을 기술할 수 있다.

다음으로는 DFT+U와 DFT+DMFT의 차이점에 대해서 간략히 살펴보고자 하자. DFT+DMFT의 대표적인 특징은 결과가 명확한 에너지 레벨로 나타나는 밴드로 표현되지 않는다는 것이다. DFT 또는 DFT+U에서는 전자 간의 상호작용을 콘삼 포텐셜(Kohn-Sham potential)로 나타내고 실질적으로 하나의 전자에 대한 해밀토니안(one-particle Hamiltonian) 문제를 푸는 방식을 쓰는 반면, DFT+DMFT는 전자간의 상관관계를 시간의존성을 포함한 자기에너지에 포함시키게 된다. 이로 인하여 DFT+DMFT의 결과는 항상 스펙트럼 함수 형태로 나타나게 된다. 예를 들어 그림 4는 NiS₂-NiSe₂ 합금 조성에 따른 전자 구조 스펙트럼을 나타낸다.^[20] 이 시스템은 일반적으로 Ni²⁺ (d⁸) 조성을 가지고 있으며, 순수한 NiS₂는 d 오비탈 전자의 상호작용으로 인한 모트 부도체(Mott insulator)인 반면 순수한 NiSe₂는 금속 성질을 나타낸다. 두 물질의 조성비를 조절함

Fig. 4. DFT+DMFT spectral functions of NiS₂-NiSe₂ alloys.^[20]

에 따라 금속-부도체 전이 현상이 나타나며, 상호작용에 따른 전자구조의 변화를 관찰하기 위한 시스템으로 오랫동안 연구되어 왔다. 그림 4(c)는 NiSe₂의 전자구조를 보여주는데, 페르미 준위 근방에 있는 비교적 명확한 d-오비탈 밴드가 확인된다. 하지만, 페르미 준위 아래 -1 eV 지점에 매우 불명확한 상태의 d-오비탈 스펙트럼이 존재하는데, 이는 일반적으로 허바드 밴드로 불리며, DFT 또는 DFT+U에서 관찰되는 밴드와 다르게 에너지 상으로 넓게 퍼진 스펙트럼 형태를 가지고 있다. d 오비탈의 상호작용 효과가 커진 NiS₂의 경우 페르미 준위 근방의 d 오비탈 스펙트럼이 모두 사라져 그림 4(a)와 같이 모트 부도체 상태를 만들게 되는데, 이는 모든 d 오비탈 스펙트럼이 페르미 준위 위아래의 허바드 밴드로 옮겨진 것이다.

DFT+DMFT의 또 하나의 특징은 전자 간 상호작용 효과에 따른 밴드너비 재규격화(band width renormalization)를 효과적으로 기술한다는 점이다. 그림 4(b)에서 보이는 바와 같이 도체-부도체 전이(metal-insulator transition) 근방에 있는 NiSSe의 경우, d 오비탈의 밴드너비가 명확하게 줄어든다. 페르미 준위(Fermi surface) 근처의 밴드 형태와 허바드밴드 스펙트럼을 합하면 모든 d-오비탈 전자의 양에 해당하며, 밴드너비가 줄어드는 현상은 밴드형태의 스펙트럼이 허바드밴드로 옮겨감을 의미한다. 즉, 도체-부도체 전이는 이론적으로 밴드너비가 0이 되면서 모든 스펙트럼이 허바드밴드로 옮겨가는 지점이 되는 것이다. 이렇게 DFT+DMFT가 보여주는 밴드너비 변화는 재규격화 상수 $z = m_{\text{DFT}}/m^*$ 값이 작아짐에 따라 유효 질량 m^* 가 발산하는 현상으로 해석할 수 있다. 이는 도체-부도체 전이 근방으로 갈수록 유효질량이 커진다는 비열 계수 측정 등 실험적 결과들을 DFT+DMFT가 효과적으로 기술하고 있다는 것을 보여준다.

REFERENCES

- [18] W. Metzner and D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **62**, 324 (1989).
- [19] A. Georges and G. Kotliar, Phys. Rev. B **45**, 6479 (1992).
- [20] C. Y. Moon, H. Kang, B. G. Jang and J. H. Shim, Phys. Rev. B **92**, 235130 (2015).

Fig. 5. Temperature-dependent DFT+DMFT spectral functions of heavy fermion CeIrIn_5 .^[21]

마지막으로 언급하고자 하는 DFT+DMFT의 특징은 온도 의존성을 기술할 수 있다는 점이다. NiS_2 - NiSe_2 에서는 온도 변화에 따른 도체-부도체 상전이가 실험적으로 관찰되며, 이는 실제 DFT+DMFT를 통해 기술될 수 있다. 특히 온도에 따른 스펙트럼의 영향을 전형적으로 보여주는 f-오비탈 중-페르미온 (heavy fermion) 시스템들은 저온에서 매우 큰 유효질량을 가지고 있는데 그 크기는 일반적인 금속의 수십~수백 배가 된다고 알려져 있다. 이러한 시스템의 광전자분광실험 결과에서는 매우 뾰족한 콘도 피크(Kondo peak)가 나타나는데, 이는 유효질량의 급격한 증가에 따른 밴드너비의 감소로 이해될 수 있다. 콘도 피크는 또한 f-오비탈과 주변의 전도 전자(conduction electron)와의 상호작용으로 싱글렛(Kondo singlet) 형태의 콘도 가림(Kondo screening) 현상에 기인하는 것으로 알려져 있다. 이 콘도 싱글렛은 온도가 증가함에 따라 f-오비탈 내부의 열적 요동으로 붕괴하기 시작하며, 이는 피크의 감소로 나타난다. 그림 5는 전형적인 중페르미온 CeIrIn_5 의 DFT+DMFT

스펙트럼으로 저온의 강한 콘도피크가 온도 증가에 따라 점차 감소함을 볼 수 있다.^[21] 충분히 높은 온도에서는 콘도 피크의 형태가 거의 사라지게 된다. 이는 페르미 준위 근처에 콘도 피크의 형태로 존재하던 f-오비탈 스펙트럼이 모두 허바드밴드로 이동한 것으로서 그림 5(a)에서 보는 바와 같이 온도에 따른 스펙트럼의 변화로 나타난다. 재미있는 것은 콘도피크는 단순히 재규격화된 밴드의 형태가 아니라, 그림 5(b)와 같이 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)의 영향으로 -0.2 eV와 0.3 eV 근처의 multiplet 형태로 나타난다는 것이다. 이는 DFT+DMFT가 f-오비탈 내부의 복잡한 배열에 따른 multiplet 스펙트럼을 기술하는 데도 효과적임을 나타낸다.

결론과 전망

이 글에서는 DFT+U와 DFT+DMFT의 기본 아이디어를 소개하고 유사점과 차이점을 간략히 기술하였다. 또한 이 계산법들이 오늘날 물성연구에 널리 사용되고 있지만, 방법론 측면에서도 여전히 중요한 이슈가 남아 있음을 보여주고자 하였다. 강상관 전자계 자체가 응집물질 물리학의 주요 주제로서 대표적인 난제들과 깊이 관련되어 있는 만큼, 이를 기술하는 이론들이 각기 장단점을 가지고 계속해서 발전해 가고 있는 것은 놀라운 일이 아니다. 표준적인 제일원리 계산법들과 비교하여 볼 때 강상관계를 다루고자 하는 기법들은 주의 깊은 적용과 해석을 요구한다.

강하게 상호작용하는 전자계를 온전히 제일원리적으로 계산한다는 것은 현재 시점에서 볼 때 매우 이상적인 목표처럼 보일 수 있다. 이를 위해서는 전통적인 제일원리 관련 연구 및 접근법뿐만 아니라 다체이론과 장론적 접근 등 인접 분야와의 긴밀한 교류가 필요하다. 활발한 학제 간 협력을 통해 새로운 아이디어와 창조적인 접근이 꾸준히 시도된다면 현재의 이론적 한계를 뛰어 넘는 획기적인 발전도 가까운 시일 안에 가능할 것으로 기대한다. 그 어떤 주제 못지않게 재능있는 학자들의 활발한 참여와 후속 세대의 창조적인 열정이 요청되는 분야이다.

REFERENCES

- [21] J. H. Shim, K. Haule and G. Kotliar, *Science* **318**, 1615 (2007).