Democratic and Popular Republic of Algeria

Ministry of Higher Education and Scientific Research

Ferhat Abbas Setif 1 University

Faculty of Sciences

Department of Physics

Master's in Materials Physics

Domain: Materials Science

Field: Physics

Ab-initio study of structural, elastic, electronic, Optical and Thermodynamic properties of sphalerite ZnS Compound

Specialty: Materials Physics

Defended by: YOUSFI Imane

Supervised by: Dr. **Saoudi Amer**

Publicly defended: 28/06/2026

Jury Members:

Dr. Zerroug Samir	MCA	Setif 1 University	President
Dr. Arab Fahima	MRA	UROP-CDTA	Examiner

Academic Year: 2025 / 2026

Abstract

This work presents an ab-initio investigation of the structural, elastic, electronic, optical, and thermodynamic properties of sphalerite **ZnS** under hydrostatic pressure using Density Functional Theory **(DFT)** within the plane-wave pseudopotential **(PP-PW)** method as implemented in **CASTEP**, employing the **GGA-PBEsol** approximation. The calculated results were analyzed and compared with available theoretical and experimental data.

Increasing pressure up to **15** GPa leads to a continuous reduction in lattice constant and unit-cell volume. The elastic constants **(C_{11}, C_{12})** and bulk modulus **B** increase with pressure, indicating enhanced mechanical stiffness. The compound preserves its direct band-gap nature at the **Γ**-point, while the band gap widens from **2.076** eV at **0 GPa** to **2.716** eV at **15** GPa. Optical spectra exhibit systematic variations in absorption coefficient, optical conductivity, and reflectivity under compression. Thermodynamic analysis (up to **15** GPa and **1000** K) shows a decrease in the thermal expansion coefficient and an increase in Debye temperature, whereas the heat capacity approaches the Dulong-Petit limit at high temperatures.

These findings demonstrate the stability and pressure-tunable properties of sphalerite **ZnS**, highlighting its potential for advanced optoelectronic and high-pressure applications.

Key words: Density Functional Theory **(DFT)**, **ZnS**, Sphalerite, Structural properties, Elastic properties, Electronic properties, Optical properties, Thermodynamic properties, Hydrostatic pressure, **CASTEP**.

Résumé

Ce travail présente une étude ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques du **ZnS** dans sa phase sphalérite sous pression hydrostatique, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité **(DFT)** dans le cadre de la méthode des pseudopotentiels à ondes planes **(PP-PW)**, telle qu'implémentée dans le code **CASTEP**, avec l'approximation du gradient généralisé **GGA-PBEsol**. Les résultats obtenus ont été analysés et comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

L'augmentation de la pression jusqu'à **15 GPa** entraîne une diminution continue du paramètre de maille et du volume de la cellule élémentaire. Les constantes élastiques **(C_{11}, C_{12})** ainsi que le module de compressibilité **B** augmentent avec la pression, indiquant un renforcement de la rigidité mécanique. Le composé conserve son caractère à gap direct au point **Γ**, tandis que la largeur de la bande interdite s'élargit de **2.076** eV à **0 GPa** à **2.716** eV à **15 GPa.** Les spectres optiques présentent des variations systématiques du coefficient d'absorption, de la conductivité optique et de la réflectivité sous compression.

L'analyse thermodynamique (jusqu'à **15** GPa et **1000** K) montre une diminution du coefficient de dilatation thermique et une augmentation de la température de Debye, tandis que la capacité calorifique tend vers la limite classique de Dulong-Petit aux températures élevées.

Ces résultats mettent en évidence la stabilité et le caractère modulable sous pression du **ZnS** sphalérite, soulignant son potentiel pour des applications optoélectroniques avancées et dans des environnements à haute pression.

Mots clés : Théorie de la fonctionnelle de la densité **(DFT)**, **ZnS**, Sphalérite, Propriétés structurelles, Propriétés élastiques, Propriétés électroniques, Propriétés optiques, Propriétés thermodynamiques, Pression hydrostatique, **CASTEP**.

الملخص

تقدم هذه الدراسة بحثًا من البداية **(ab-initio)** حول الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والبصرية و الديناميكي الحرارية لسفاليريت **(ZnS)** تحت الضغط الهيدروستاتيكي، وذلك باستخدام نظرية وظيفية الكثافة **(DFT)** ضمن طريقة الجهد الزائف للموجة المستوية **(PP-PW)** كما تم تطبيقها في برنامج **CASTEP** ، مع استخدام تقريب-**GGA PBEsol** .تم تحليل النتائج المحسوبة ومقارنتها بالبيانات النظرية والتجريبية المتاحة.

يؤدي زيادة الضغط حتى 15 GPa إلى انخفاض مستمر في ثابت الشبكة وحجم الخلية الوحدوية. تزداد الثوابت المرنة (C_{11}, C_{12})ومعامل الحجم B مع زيادة الضغط، مما يشير إلى زيادة الصلابة الميكانيكية. يحافظ المركب على طبيعة فجوة النطاق المباشرة عند نقطة **Γ** ، بينما تتسع فجوة النطاق من **2.076** eV عند GPa **0** إلى **2.716** eV عند **15 GPa .** تُظهر الأطياف الضوئية تغيرات منهجية في معامل الامتصاص، والموصلية الضوئية، والانعكاسية تحت الضغط. يُظهر التحليل الديناميكي الحراري (حتى **GPa** 15 و**1000** K) انخفاضًا في معامل التمدد الحراري وزيادة في درجة حرارة ديبي، في حين تقترب السعة الحرارية من حد دولونغ-بيتي عند درجات الحرارة العالية.

تُثبت هذه النتائج استقرار الزنك السفاليريت **ZnS** وخصائصه القابلة للضبط بالضغط، مما يسلط الضوء على إمكاناته في التطبيقات الإلكترونية الضوئية المتقدمة وتلك التي تتطلب ضغطًا عاليًا.

الكلمات المفتاحية: نظرية وظيفة الكثافة **(DFT)**، **ZnS**، السفاليريت، الخصائص الهيكلية، الخصائص المرنة، الخصائص الإلكترونية، الخصائص البصرية، الخصائص الديناميكية الحرارية ، الضغط الهيدروستاتيكي، **CASTEP**.

TABLE OF CONTENTS

GENERAL INTRODUCTION ……13

CHAPTER I :Theory and Numerical Calculations of DFT and PP-PW Methods …….14

I.1. Introduction 15

I.2. Schrödinger's equation 16

I.3. Born-Oppenheimer approach 17

I.4. Hartree-Fock estimation 18

I.5. Density Functional Theory (DFT) 18

I.5.1. Hohenberg and Kohn Theorem 19

I.5.2. Kohn-Sham Equations 20

I.5.3. The Exchange and Correlation Functional 21

I.5.3.1. Local Density Approximation (LDA) 21

I.5.3.2. Generalized Gradient Approximation (GGA) 21

I.5.3.3. Meta-Generalized Gradient Approximation (meta-GGA) 22

I.5.3.4. Modified Becke-Johnson potential (mBJ) 22

I.6. Pseudo-potential methods and plane waves 23

I.6.1. Introduction 23

I.6.2. Bloch Theorem (the plane wave approach) 23

I.6.3. Sampling of the first Brillouin zone 24

I.6.4. Cut-off energy 24

I.7. CASTEP code 25

References 27

CHAPTER II: General of the Sphalerite Structure, Properties, and Application of Zinc Sulfide (ZnS) 31

II.1. Introduction 32

II.2. Structure of Sphalerite Compounds 32

II.2.1. The Sphalerite (Zincblende) Structure 32

II.2.2. The Wurtzite Structure 33

II.2.3. Stability Conditions and Bond Nature 35

II.2.3.1. Geometric Stability 35

II.2.3.2. Chemical Bond Nature 35

II.3. Properties of Sphalerite ZnS Compound 36

II.3.1. Structural Properties 36

II.3.2. Elastic Properties 36

II.3.2.1. Piezoelectric Effect in Sphalerite 37

II.3.3. Electronic Properties 37

II.3.4. Optical Properties 38

II.3.5. Thermodynamic Properties 39

II.3.5.1. Gibbs Free Energy and Vibrational Contribution 39

II.3.5.2. Debye Temperature 39

II.3.5.3. Equation of State and Bulk Modulus 40

II.3.5.4. Heat Capacities C_V and C_P 40

II.3.5.5. Thermal Expansion Coefficient α 40

II.4. General Information on Zinc Sulfide (ZnS) 41

II.4.1. Presentation and Main Characteristics 41

II.4.2. Synthesis of ZnS 41

II.5. Applications of Zinc Sulfide (ZnS) 42

References 43

CHAPTER III:Structural, elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of sphalerite ZnS 46

III.1. Introduction: 47

III.2. Calculation details: 47

III.3. Structural properties : 47

III.4. Elastic properties of ZnS compound: 50

III.4.1. Calculation of elastic constants : 51

III.5. Electronic properties: 55

III.5.1 Electronic band structures: 55

III.5.2 Total Density of States (TDOS) and Partial Density of States (PDOS): 56

III.6 Optical Properties: 58

III.6.1 Absorption Coefficient: 59

III.6.2 Optical Conductivity: 60

III.6.3 Dielectric Function: 62

III.6.4 Loss Function: 63

III.6.5 Reflectivity: 65

III.6.6 Refractive Index: 66

III.7 Thermodynamic Properties: 67

III.7.1 Relative Volume $\frac{V}{V_0}(T,p)$: 68

III.7.2 Bulk Modulus B (T ,P) : 69

III.7.3 Debye Temperature θ_D (T,P): 70

III.7.4 Heat Capacities C_V $(T,P)$and $C_P(T,P)$: 70

III.7.5 Thermal Expansion Coefficient α (T,P) : 73

References 74

General conclusion 75