

## ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک ZnS تهیه شده به دو روش متفاوت PVD و اسپری پایرولیز

محمد رضا خانلری\*، کبری نعمتی آراء، عارفه حمیدی‌راد

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

### چکیده

لایه‌های نازک ZnS بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای در دماهای مختلف زیرلایه به دو روش تبخیر در خلأ (PVD) و اسپری پایرولیز لایه‌نشانی شدند و در دمای °C ۵۰۰ در هوا بازپخت گردیدند. تغییر در خواص اپتیکی و ساختاری لایه‌ها توسط طیف پراش اشعه ایکس و طیف‌سنجی UV/VIS بررسی شد و همچنین به کمک داده‌های طیف عبوری، گاف انرژی محاسبه گردید. نتایج آزمایش‌ها حاکی از آن است که همه لایه‌ها دارای ساختار مکعبی هستند. تبلور لایه‌ها در نتیجه بازپخت بهبود و اندازه دانه‌ها افزایش یافته است. توان عبور نور از لایه‌ها در هر دو روش با افزایش ضخامت کاهش یافته است اما در نتیجه بازپخت میزان عبور لایه‌های تهیه شده به روش PVD افزایش و عبور فیلم‌های ساخته شده به روش افشانه‌ای کاهش پیدا کرده‌اند. علاوه بر آن نتایج متفاوتی در مقادیر گاف انرژی در اثر افزایش در ضخامت و عمل بازپخت در هر دو روش مشاهده می‌شود.

**کلیدواژگان:** لایه‌های نازک ZnS، اسپری پایرولیز، تبخیر گرمائی فیزیکی PVD، خواص اپتیکی، ویژگی ساختاری

### مقدمه

باریکه مولکولی، لایه‌نشانی حمام شیمیایی، هم‌بافته لایه اتمی و روش‌های فیزیکی از قبیل تبخیر گرمایی، کندوپاش و همچنین اسپری پایرولیز وجود دارد [۸]. آرایش اتم‌ها یا مولکول‌های سطح در مقایسه با حجم منجر به ویژگی‌های خاصی در سطح می‌شود و اعتقاد بر این است که ساختار و خواص اپتیکی لایه‌های نازک به شرایطی که لایه‌نشانی در آن انجام می‌شود بستگی دارد. در این مقاله وابستگی خصوصیات فیزیکی و اپتیکی سطح در دو روش متفاوت الف) تبخیر در خلأ و ب) اسپری پایرولیز گزارش شده است.

### کارهای آزمایشگاهی

ابتدا لایه‌های نازک ZnS به روش تبخیر گرمایی توسط دستگاه لایه‌نشانی PVD مدل (Edwards Auto 360) بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای (CAT.NO.7101)، با پودرهای ۱۰ میکرونی ZnS و

سولفیدروی (ZnS)، یکی از اولین نیم‌رساناهای کشف شده است [۱]. این نیم‌رسانا دارای دو نوع ساختار کریستالی: ترتزیت (فاز هگزاگونال) و ساختار زینک بلند (فاز مکعبی) می‌باشد. به طور معمول در دمای اتاق ساختار زینک بلند پایدارتر است. خواص جالب و قابل توجهی از جمله گاف انرژی پهن، ضریب شکست و عبور بالا در ناحیه مرئی [۵ و ۲] این نیم‌رسانا را برای استفاده در وسایل اپتوالکترونیک مانند دیودهای گسیل‌کننده نور UV، دیودهای گسیل‌کننده نور آبی، نمایشگرهای صفحه تخت، وسایل الکترو لومینسنت، پوشش‌های ضد بازتاب در فناوری‌های سلول‌های خورشیدی، حسگرها و... مناسب کرده است [۶ و ۷].

روش‌های متفاوتی برای تهیه لایه‌های نازک سولفیدروی، شامل لایه‌نشانی بخار شیمیایی، هم‌بافته

جهت مطالعه ساختار بلوری نمونه‌های تهیه شده، از آنالیز XRD استفاده شد همچنین جهت تعیین میزان شفافیت لایه‌ها در ناحیه  $1000-300$  nm در دمای اتاق و محاسبه گاف انرژی از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS دو پرتویی، بهره گرفته شده است.

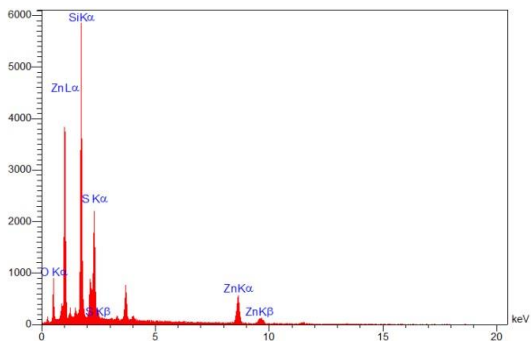
### نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) برای دو نمونه  $200$  nm و  $75$  nm با دمای زیرلایه  $200^\circ\text{C}$ ، تهیه شده به روش تبخیر حرارتی را نشان می‌دهد. همه نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی  $a=b=c=5.318 \text{ \AA}$  با جهت ترجیحی [۱۱۱] در زاویه  $2\theta=29.33^\circ$  هستند. علاوه بر آن پیک‌های دیگری نیز مشاهده می‌شود که در نتیجه بازتاب از صفحات (۲۲۰) و (۳۱۱) می‌باشد. با افزایش ضخامت، شدت کلیه پیک‌ها افزایش یافته است که نشان‌دهنده بهبود در تبلور ناشی از افزایش ضخامت است. نتایج مشابهی توسط دیگر محققین نیز گزارش شده است [۹]. ZnS در مجاورت هوا و در دماهای بالا به سرعت اکسید می‌شود و لذا مشاهده می‌شود که در نمونه ضخیم‌تر دو قله دیگر نیز در  $35.26$  و  $64.36$  پدیدار می‌گردد. برطبق کارت استاندارد مرجع (۱۵۳۳-۰۷۵-۰۱) این دو قله متعلق به ZnO و در نتیجه بازتاب از صفحات (011) و (200) این ماده بوده و حکایت از اکسید شده این نانولایه ZnS دارد. جابه‌جائی در اندازه گاف انرژی به اندازه  $0.09 \text{ eV}$  که در مقایسه دو نمونه  $200$  نانومتری بازپخت شده و نشده ملاحظه می‌شود می‌تواند ناشی از وجود این فاز اکسیدی باشد. در نمونه تهیه شده به روش اسپری نیز این جابه‌جائی ولی به میزان کمتری دیده می‌شود. ایکس وو و همکاران نتایج مشابهی را گزارش نموده‌اند [۱۰].

با خلوص ۹۹/۹۹٪، تهیه شده از شرکت Aldrich تولید گردیدند. زیرلایه‌ها توسط دستگاه آلتراسونیک و به ترتیب با استون، اتانول و آب مقطر هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه شستشو شدند و سپس توسط پمپ باد خشک گردیدند. پودرها در بوته‌ای از جنس تنگستن به‌عنوان چشمه گرما و در خلأ  $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  تبخیر گشتند. ضخامت لایه‌ها به‌صورت اتومکانیک با ضخامت‌سنج بلور کوارتز (FTM5, Edwards, ) در حین لایه‌نشانی اندازه‌گیری می‌شد. دو لایه در دو ضخامت متفاوت  $200$  nm و  $75$  nm با دمای زیرلایه  $200^\circ\text{C}$  و با آهنگ لایه‌نشانی  $0.1 \text{ nm/s}$  سنتز شدند. در مرحله بعد لایه‌های نازک سولفیدروی توسط دستگاه اسپری پایرولیزیز (مدل S.C.S.92) بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای (CAT.NO.7101) سنتز شدند. به این منظور بعد از پاک‌سازی زیرلایه‌های شیشه‌ای به‌همان روش قبل، سه پیش‌ماده، با غلظت‌های متفاوت ( $0.1 \text{ M}$  کلریدروی ( $\text{ZnCl}_2$ ) و  $0.1 \text{ M}$  تیو اوره ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) در آب مقطر؛  $0.2 \text{ M}$  کلریدروی ( $\text{ZnCl}_2$ ) و  $0.2 \text{ M}$  تیو اوره ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) در آب مقطر و  $0.3 \text{ M}$  کلریدروی ( $\text{ZnCl}_2$ ) و  $0.3 \text{ M}$  تیو اوره ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) در آب مقطر) تهیه شد. دمای زیرلایه  $450^\circ\text{C}$  و آهنگ اسپری  $1 \text{ mL/min}$  تنظیم شد. فاصله نازل تا زیرلایه نیز  $30 \text{ cm}$  لحاظ گردید. ضخامت سه لایه نازک سنتز شده، توسط دستگاه بیضی‌سنجی (مدل SENpro ساخت کمپانی آلمان) به ترتیب حدود  $500$ ،  $560$  و  $610$  نانومتر محاسبه گردید.

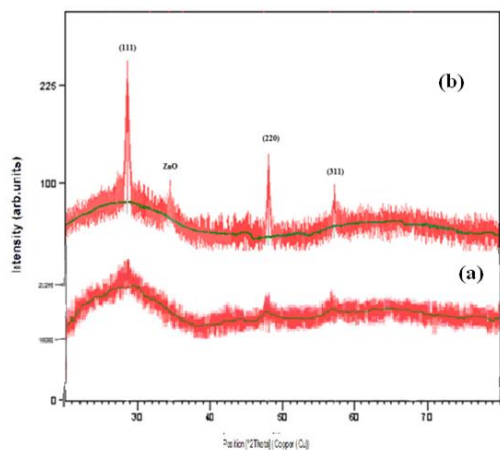
به‌منظور مطالعه اثر بازپخت، نمونه  $200$  nm با دمای زیرلایه  $200^\circ\text{C}$  سنتز شده به‌وسیله روش PVD و لایه نازک  $500$  nm با دمای زیرلایه  $450^\circ\text{C}$  تهیه شده به روش اسپری، به مدت یک ساعت در کوره و بدون شرایط خلأ در دمای  $500^\circ\text{C}$  مورد بازپخت قرار گرفتند.

قابل مشاهده‌اند. برخی از دانه‌ها به شکل نانومیله‌های ZnS با ساختار هگزاگونال رشد کرده‌اند.



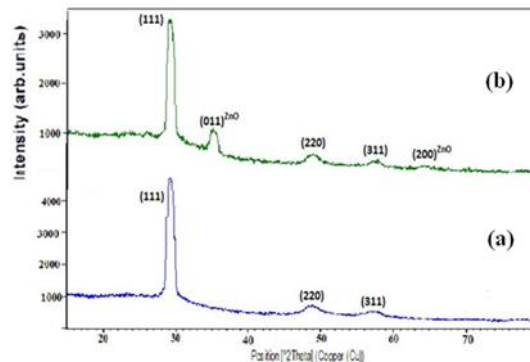
شکل ۴. نمودار EDX فیلم نازک ZnS تهیه شده به روش PVD.

شکل ۴ نمودار EDX از همین نمونه ۲۰۰ نانومتری است که حکایت از تراکم بیشتر اتم‌های Zn (۴۴٫۰۹٪) نسبت به اتم‌های S (۱۹٫۳۸٪) در ترکیب فیلم نازک ZnS رشد یافته با این روش دارد. وجود قله تیز Si مربوط به زیرلایه شیشه‌ای می‌باشد. به جز کمی اکسیژن O که می‌تواند ناشی از اکسید شدن نمونه باشد ناخاصی دیگری در نمونه سنتز شده دیده نمی‌شود.

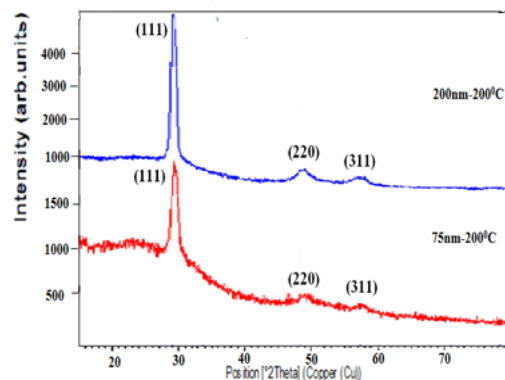


شکل ۵. طیف XRD لایه نازک ZnS به ضخامت ۵۰۰ nm در روش اسپری، (a) و (b) به ترتیب قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰ °C.

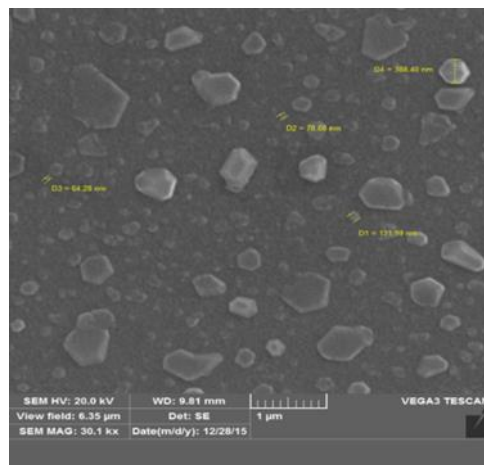
در تلاشی دیگر برای رشد فیلم نازک ZnS از سیستم لایه‌نشانی اسپری پایرولیزیز استفاده شد شکل ۵ الگوهای پراش مربوط به نمونه با ضخامت ۵۰۰ nm، قبل و بعد از بازپخت در ۵۰۰ °C را نشان می‌دهد.



شکل ۱. الگوهای پراش فیلم ZnS به روش PVD مربوط به نمونه ۲۰۰ nm، (a) و (b) به ترتیب قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰ °C.



شکل ۲. الگوی پراش نمونه‌های ۷۵ و ۲۰۰ نانومتری با دمای زیرلایه ۲۰۰ °C.



شکل ۳. تصویر SEM از نمونه ۲۰۰ نانومتری تهیه شده به روش PVD.

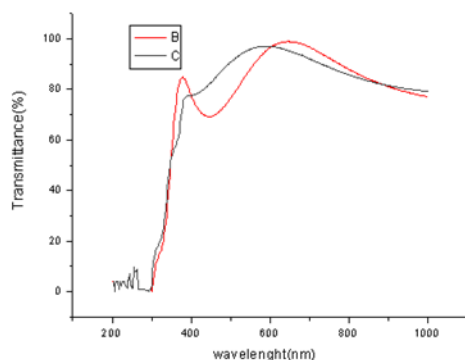
شکل ۳ تصویر SEM از فیلم نازک (ZnS ۲۰۰ nm) را نشان می‌دهد دانه‌هایی در سایزهای مختلف که بعضاً تا ۱ میکرومتر هم بالغ می‌شوند در کنار ذرات کوچکتر

در این رابطه  $\lambda$  طول موج تابش و  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) است. در جدول ۱ اندازه دانه‌ها مشخص شده است.

جدول ۱. از اندازه دانه‌ها در نمونه‌های تهیه شده به دو روش متفاوت.

اندازه دانه (نانومتر)	تکنیک لایه‌نشانی	دمای بازپخت	نمونه (ضخامت / دمای زیرلایه)
۷۷	PVD	-	۲۰۰ nm-۲۰۰ °C
۹۹	PVD	۵۰۰ °C	۲۰۰ nm-۲۰۰ °C
۴۸	اسپری	-	۵۰۰ nm-۴۵۰ °C
۷۰	اسپری	۵۰۰ °C	۵۰۰ nm-۴۵۰ °C

همان‌طورکه مشاهده می‌شود در هر دو روش اندازه دانه‌ها در نتیجه بازپخت افزایش یافته است اما اندازه دانه‌ها در نمونه‌های تهیه شده به روش PVD کمتر از ۱۰ nm است و این یک مزیت نسبت به روش دیگر در تهیه نانو ساختارهای ریز است.



شکل ۷. طیف عبوری برای نمونه‌های ZnS تهیه شده به روش PVD (B) قبل و (C) بعد از بازپخت) داده‌های ناحیه ۲۰۰ تا ۳۰۰ nm به‌خاطر تفاوت در حساسیت آشکار ساز تصحیح شده‌اند

برآورد اندازه ذرات در لایه‌ها قبل و بعد از بازپخت با استفاده از معادله دبی-شرر انجام گردیده است:

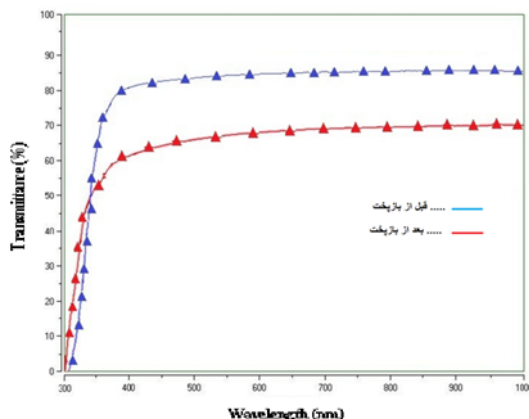
$$d = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$$

۱

داده‌های الگوها در توافق خوبی با کارت استاندارد با شماره مرجع (۰۱-۰۷۹-۰۰۴۳) می‌باشند و نشان‌دهنده ساختار مکعبی برای کلیه فیلم‌های تولیدی می‌باشند. در نتیجه فرآیند بازپخت شدت قله ترجیحی (۱۱۱) در روش PVD کاهش یافته است.

محل‌های خالی اتمی از مهمترین عیب‌های نقطه‌ای هستند. محل‌های خالی در حالت تعادل ترمودینامیکی در موقع گرم کردن یا در درجه حرارت‌های بالا به این صورت به‌وجود می‌آیند که در اثر افزایش انرژی حرارتی و در نتیجه افزایش ارتعاشات حرارتی اتم‌ها، احتمال خارج شدن بعضی از اتم‌ها از موقعیت پایین‌ترین سطح انرژی خود بیشتر می‌شود. ایجاد عیوب نقطه‌ای ناشی از اعمال حرارت بازپخت می‌تواند دلیلی برای کاهش شدت قله اصلی باشد.

در نمونه‌های سنتز شده به روش اسپری به‌وضوح دیده می‌شود که شدت پیک‌ها در نتیجه بازپخت افزایش یافته است که دلالت بر بهبود تبلور در این لایه‌های نازک دارد. علاوه بر آن مشاهده می‌شود که در این روش نیز، لایه‌های نازک در دمای ۵۰۰ °C اکسید شده‌اند اما درصد اکسایش آنها نسبت به روش دیگر کمتر است. تفاوت این دو نمونه در واکنش به دمای بالای بازپخت می‌تواند با رژیم حرارتی متفاوت نمونه‌ها در فرآیند ساخت ارزیابی گردد.



شکل ۸. طیف عبور اپتیکی نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری قبل و بعد از بازپخت.

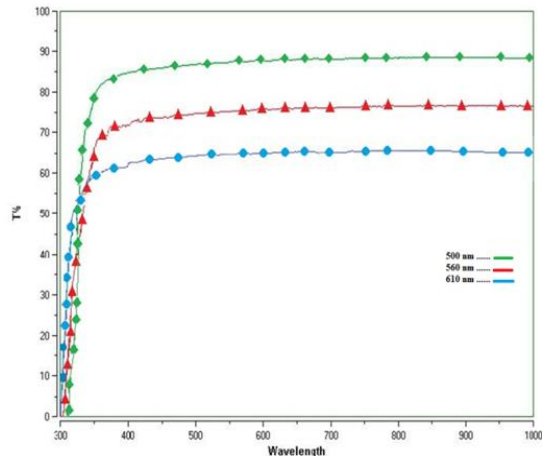
با توجه به آن‌که با افزایش دما، تحرک اتم‌ها افزایش می‌یابد، اندازه دانه‌ها بزرگتر می‌شود. در این صورت فضای خالی بین دانه‌های زیاد شده و عبور نیز افزایش می‌یابد و لذا مشاهده می‌شود که در روش تبخیر گرمایی در نتیجه عمل بازپخت میزان گذردهی لایه‌ها به آرامی افزایش یافته است اما در روش اسپری نتیجه‌ای معکوس به دست آمده به عبارتی میزان عبور کاهش یافته است که این امر می‌تواند به مورفولوژی سطحی، سازماندهی مجدد فیلم، و شروع به اکسید شدن فیلم نسبت داد که در نتیجه آن فضای خالی در بین فیلم‌ها پر شده و باعث کاهش در میزان عبور می‌شود.

گاف انرژی لایه‌های نازک ZnS به کمک معادله "تاک" محاسبه گردید.

$$ahv = k(hv - E_g)^{n/2} \quad 2$$

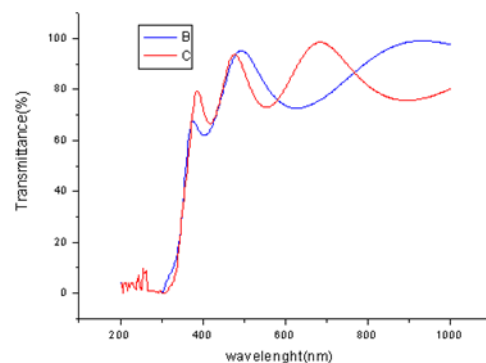
در این رابطه  $k$  ثابتی است که به جرم مؤثر حامل‌های بار در مواد بستگی دارد،  $hv$  انرژی فوتون‌های فرودی،  $\alpha$  ضریب جذب است (که از رابطه  $\alpha = -\frac{1}{t} \ln\left(\frac{T_{max}}{100}\right)$  به دست می‌آید، در این رابطه  $t$  ضخامت لایه،  $T_{max}$  بیشترین عبور در یک طول موج خاص است و  $n$  توسط مکانیسم جذب فوتون در نیمه‌هادی‌ها تعیین می‌شود، برای مواد با گاف انرژی مستقیم  $n=1/2$  می‌باشد.

گاف انرژی از برون‌یابی بخش خطی نمودار  $(\alpha hv)^2$  برحسب  $hv$  به دست می‌آید. (به طور مثال شکل ۱۰ را ملاحظه نمایید). همان‌طور که مشاهده می‌شود در روش اسپری؛ گاف انرژی با افزایش ضخامت به آرامی در حال کاهش است (جدول ۲) که این امر می‌تواند نشان‌دهنده کاهش در کشش کرنشی موجود در فیلم‌ها باشد و نتایج دیگر محققین نیز این امر را تأیید می‌کند [۱۱] اما گاف انرژی لایه‌های تهیه شده به روش تبخیر گرمایی برخلاف معمول با افزایش ضخامت به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است و از آنجایی که گاف انرژی در ساختار مکعبی در ZnS حدود  $3.78 \text{ eV}$



شکل ۸. طیف عبور لایه‌های نازک سولفیدروی تهیه شده به روش اسپری با سه ضخامت متفاوت.

شکل‌های ۶ و ۸، به ترتیب تأثیر بازپخت و ضخامت را بر طیف عبوری نمونه‌های سنتز شده به روش PVD و شکل‌های ۷ و ۹ تأثیر بازپخت و ضخامت را بر روی نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری نشان می‌دهند. همه نمونه‌ها دارای عبور بالا در ناحیه مرئی می‌باشند. پیک‌های تداخلی در شکل ۶ و ۸ نشان‌دهنده یکنواختی بیشتر لایه‌ها نسبت به روش اسپری می‌باشد. میانگین عبور برای تمامی لایه‌های تهیه شده به روش تبخیر گرمایی، در طول موج‌های بالای  $400 \text{ nm}$  بیش از  $80\%$  است و در طول موج‌های بزرگتر از  $800 \text{ nm}$  به وضوح دیده می‌شود که عبور اپتیکی با ضخیم‌تر شدن لایه کاهش یافته است و نتیجه مشابهی را رضاقلی‌پور و همکاران گزارش کرده‌اند [۹].



شکل ۹. طیف عبور لایه‌های نازک سولفیدروی تهیه شده به روش PVD با دو ضخامت مختلف (C: ۲۰۰ نانومتر. B: ۷۵ نانومتر)

آزمایشات حاکی از آن است که لایه‌ها دارای ساختار مکعبی هستند. تبلور لایه‌ها در نتیجه بازپخت بهبود و اندازه دانه‌ها افزایش یافته است. میزان گذردهی لایه‌ها در هر دو روش با افزایش ضخامت کاهش یافته است اما در نتیجه بازپخت میانگین عبور لایه‌های تهیه شده به روش PVD در ناحیه مرئی افزایش و عبور فیلم‌های سنتز شده به روش اسپری کاهش پیدا کرده‌اند. علاوه بر آن نتایج متفاوتی در مقادیر گاف انرژی در اثر افزایش در ضخامت و عمل بازپخت در هر دو روش مشاهده شده است.

### مرجع‌ها

[1] WL. Davidson, X-ray diffraction evidence for ZnS formation in zinc activated rubber vulcanizates, *Physical Review* 74 (1948)116-7.

[2] X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He, Y. Qian, *Chemistry of Materials*, 13 (2001)1213.

[3] N.R. Rawaskar, D. Sathaye, M.M. Bhadhbade, K.R. Patil, Applicability of liquid-liquid interface reaction technique for the preparation of zinc sulfide nano particulate thin films, *Materials Research Bulletin*. 37 (2002) 1539-1546.

[4] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernecde, Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics* 68 (200) 175-179.

[5] S. Yamaga, A. Yoshikawa, H. Kasai, Electrical and optical properties of donor doped ZnS films grown by low-pressure MOCVD *Journal of Crystal Growth* 86 (1988) 252-256.

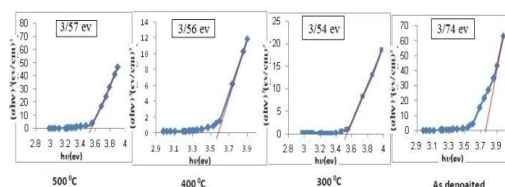
[6] N.K. Morozova, V.A. Kuznetsov, Zinc Sulfide: Preparation and Optical Properties *Nauka, Moscow* (1987) 200.

[7] H. Hu, W. Zhang, Synthesis and properties of transition metals and rare-earth

است و این مقدار برای ساختار ورتزیت تقریباً ۳/۹۱ است و با توجه به تغییر مشاهده شده در گاف انرژی موجود در این کار تجربی می‌توان این نتیجه را به شروع تغییر فاز با افزایش ضخامت در این روش نسبت داد.

جدول ۲. مقادیر گاف انرژی برای نمونه‌های تهیه شده به دو روش متفاوت.

گاف انرژی (eV)	تکنیک لایه‌نشانی	دمای بازپخت (°C)	دمای زیرلایه (°C)	ضخامت (nm)
۳,۶۱	اسپری	-	۴۵۰	۵۰۰
۳,۶۵	اسپری	۵۰۰	۴۵۰	۵۰۰
۳,۵۹	اسپری	-	۴۵۰	۵۶۰
۳,۵۷	اسپری	-	۴۵۰	۶۱۰
۳,۴۹	PVD	-	۲۰۰	۷۵
۳,۷۴	PVD	-	۲۰۰	۲۰۰
۳,۵۷	PVD	۵۰۰	۲۰۰	۲۰۰



شکل ۱۰. تعیین گاف انرژی نمونه ۲۰۰ نانومتری ZnS در دمای بازپخت متفاوت.

در بررسی تأثیر بازپخت دیده می‌شود که گاف انرژی در روش تبخیر حرارتی کاهش یافته است اما در روش دیگر این مقدار به آرامی در حال افزایش است که نشان‌دهنده وجود تنش ذاتی در لایه‌های تهیه شده به روش اسپری می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک سولفیدروی در ضخامت‌های متفاوت به دو روش متفاوت تبخیر گرمایی و اسپری پایرولیز سنتز شدند.

metals doped ZnS nanoparticles, *Optical Materials* 28 (2006) 536-550.

[8] D. Nithyaprakash, M. Ramamurthy, P. Thirunavukarasu, T. Balasubramaniam, J. Chandrasekaran, P. Maadeswaran, effect of substrate temperature on structural, optical and thermal properties of chemically sprayed ZnS thin films, *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 1 (2009) 42-51.

[9] R. GholipourDizaji, J. Izavaraki, A. Ehsani, Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnS thin films prepared by flash evaporated technique equipped with modified feeder, *Chalcogenide Letters*, 1 (2011), 231–237.

[10] X. Wu, F. Lai, Y. Lin, Z. Huang, R. Chen, Effects of substrate temperature and annealing on the structure and optical properties of ZnS film, *Proceedings of SPIE* 6722 (2007) 67222L 1-6.

[11] A. Karim, R.N. Arle, S. Mujeeb, Studies on structural and optical characterization of zinc sulfide films by chemical spray deposition, *Research Expo International Multidisciplinary Research Journal* 2 (2012).

# **Structural and optical properties of ZnS thin films prepared by two different methods of PVD and spray pyrolysis**

**Mohammad Reza Khanlary\*, Kobra Nemati-ara, Arefe Hamidi-rad**

Department of Physics, Imam Khomeini international University, Qazvin, Iran

## **Abstract**

ZnS nanolayers were deposited on clean glass substrates at different temperatures, by either physical vapor deposition (PVD) or spray pyrolysis (SP) method. All the samples were annealed in air at 500<sup>0</sup> C. Optical and structural properties of the thin films were examined by UV/v is spectroscopy and XRD analysis. Band gaps of the ZnS thin films are obtained from the spectroscopy data. XRD analysis shows that all the films have a cubic structure. By annealing, crystallinity of the samples is improved and the grain sizes are increased. Transparencies of the samples become lower as the films thickness is increased. However, the PVD samples are higher and the SP ones lower transparent through the annealing process. Different behaviors of the samples to the annealing process and film thickness are also discussed.

**Keywords:** ZnS, Thin films, Spray pyrolysis, Structural and optical properties, PVD