



## تأثير تغيير درجة حرارة الأساس على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (CdS) الرقيقة

عثمان سالم ابراهيم

جاسم محمد صالح

كلمات أحمد جاسم

جامعة الأنبار - كلية العلوم

### الخلاصة:

تم في هذا البحث دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية المركب (CdS) الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري وبدرجات حرارة أساس مختلفة (250,300,350,400)C0 والمرسبة على قواعد زجاجية وبسمك (350) nm . وجد إن معامل الامتصاص البصري ( $\alpha$ ) أكبر من 104 cm<sup>-1</sup> لجميع الأغشية ، وهذا يعني أن الانتقالات الالكترونية من النوع المباشر المسموح . إن قيم فجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة أصبحت (2.3, 2.45, 2.55, 2.6)eV , وكذلك بينت الدراسات أن (معامل الامتصاص، النفاذية، معامل الانكسار ومعامل الخمود) تعتمد على درجة حرارة الأساس إذ تزداد بزيادتها، وقد تم تشخيص تركيب الأغشية بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD) حيث كانت الأغشية متعددة التبلور وذات تركيب سداسي، كما أوضحت نتائج حيود الأشعة السينية إن الحجم الحبيبي يزداد بزيادة درجة حرارة الأساس.

### معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2012/9/21  
تاريخ القبول: 2013/1/10  
تاريخ النشر: 2013 / 11 / 30

DOI: 10.37652/juaps.2013.83052

### الكلمات المفتاحية:

درجة حرارة الأساس ،  
الخواص التركيبية والبصرية،  
لأغشية (CdS) الرقيقة.

E-mail address:

ويمكن تغيير نوعية توصيلية هذه المركبات من إضافة الشوائب، فمثلاً عند إضافة عناصر ثنائية التكافؤ مثل الزنك (Zn) أو الكاديوميوم (Cd) سوف نحصل على زيادة في عدد الفجوات عند إحلالها محل أيون ثنائي التكافؤ في المركب أي نحصل على نوع (p-type)، وتكون هذه الشوائب عبارة عن ذرات قابلة (Acceptor atoms) .  
تعدُّ مادة كبريتيد الكاديوميوم من عناصر المجموعة الثانية - السادسة (II- VI) من الجدول الدوري ويكون التركيب البلوري لهذه المادة من النوع السداسي (Hexagonal) أو نوع المكعب والذي يشبه تركيب الماس (Diamond) [2]، وتكون وحدة الخلية من النوع المتمركز الواجهة (F.C.C). إذ يحاط كل أيون كبريت بأربعة أيونات كاديوميوم بمسافات متساوية مكونة هيكلًا رباعياً منتظماً ومركزه أيون الكبريت، أما الأصرة التي تربط بين أيونات الكبريتيد والكاديوميوم فهي أصرة تساهمية ناتجة عن اشتراك إلكترونين بين ذرة الكاديوميوم والكبريت.

### المقدمة

هناك كثير من المركبات الثنائية التي يمكن الحصول عليها أو أن تحضر، لكن أهم هذه المركبات هي التي تتشكل من عناصر العمود الثاني وعناصر العمود السادس في الجدول الدوري لتشكل المجموعة (II-VI) ومن أمثلتها (CdS), (ZnS).  
تظهر هذه المركبات صفات فيزيائية واسعة إذ تتبلور بتركيب كبريتيد الخارصين، أما الأصرة التي تربط بين ذرات هذه المركبات فهي أصرة تساهمية، غير أن انتقال الشحنة فيها يكون أكبر مما هو عليه في مركبات (III-V) وعليه فإن الإسهامات الأيونية في هذه الأصرة تكون أكبر، وصفة الاستقطاب أقوى، وإن المركب الثلاثي I-III- (VI<sub>2</sub>) يناظر المركب الثنائي (II-VI) من ناحية التركيب البلوري، إذ يمكن الحصول على الطور الثلاثي من الطور الثنائي، وذلك بالتعويض المرتب (ordered substitution) لذرات تعود إلى العمود الأول والثالث محل ذرات العمود الثاني للمركب (II-VI) بشرط أن تكون نسبة عدد الالكترونات إلى عدد الذرات تساوي أربعة [1]،

\* Corresponding author at: University of Anbar - College of Science;  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5859-6212> .Mobil:777777

تعد دراسة الخصائص التركيبية وسيلة مهمة لدراسة تركيب الهيكلي البلورية (Crystallographic structure) للأغشية المرسبة على قواعد زجاجية أو غيرها، وتستعمل تقنية حيود الأشعة السينية أو حيود الالكترونات أو النيوترونات لتحديد طبيعة التبلور أو العشوائية في المواد، إذ يدرس التركيب البلوري للمواد من خلال نمط حيودها الذي يكون على شكل حلقات حادة رفيعة في المواد متعددة التبلور وعلى شكل نقاط مضيئة في المواد أحادية التبلور، وعلى شكل حلقات عريضة (Broad holes) متداخلة ومتحدة المركز في حالة المواد العشوائية، إذ تخفت شدة إضاءتها سريعاً مع زيادة زاوية الحيود [7]. الحجم البلوري (D) أو ما يسمى (بالحجم الحبيبي أو حجم ال-Domains) يمكن حسابه من خلال معادلة (Scherer) [8] :-

$$D = k \lambda / \beta \cos (\theta) \quad \text{.....} \quad (1)$$

إذ إن :  $\lambda$  : طول موجة الأشعة السينية الساقطة،

$\theta$  : زاوية براك (بالدرجات Degree).

$\beta$  : عرض المنحنى (بالزاوية النصف قطرية radian) عند

منتصف الشدة العظمى (FWHM)

(Full width at Half Maximum) .

$k$  : ثابت عددي (Scherer's constant) وإن مقداره

يساوي  $[2(\ln 2/\pi)]^{1/2} = 0.94$  [9].

الخواص البصرية للأغشية الرقيقة تُدرس من خلال معامل

الامتصاص ( $\alpha$ )، النفاذية ( $T$ )، معامل الانكسار، معامل الخمود

وغيرها وكلها تعتمد على نوع مادة الغشاء وتركيبه البلوري وسمك الغشاء

وظروف التحضير التي تعتمد على امتصاصية المادة ونفاذيتها

وانعكاسيتها للأشعة الساقطة، وتعد الخواص البصرية من الصفات

المهمة التي تحدد بوساطة الانتقالات الالكترونية بين حزم الطاقة، إذ أن

امتصاص الشعاع الضوئي في منطقة الامتصاص الأساسية ينتج عنه

تمتلك مادة ( CdS ) لوناً برتقالياً مصفراً، وهي طبقة شفافة ولها تركيب متعدد التبلور ( Polycrystalline ) وتمتلك فجوة طاقة ( Energy gap ) مقدارها ( 2.4 eV ) [3] .

• قام الباحث (A. Ashour) (2003) [4] بدراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية (CdS) الرقيقة باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري مرسبة على قواعد زجاجية ، وقد تفاوتت درجة حرارة القاعدة بين (200C<sup>0</sup>) إلى (400C<sup>0</sup>) والتي تعد من أهم المتغيرات المؤثرة على الخصائص الفيزيائية لأشباه الموصلات، إذ تم الحصول على فجوة طاقة مباشرة تتراوح قيمتها بين (2.39)ev إلى (2.42)ev من قياسات الامتصاص البصرية.

• قام الباحث (M. A. Mahdi) وجماعته (2009) [5] بدراسة الخصائص الفيزيائية والتركيبية لأغشية (CdS) الرقيقة بطريقة الترسيب الكيميائي على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة ذوبان تصل إلى (80C<sup>0</sup>)، وتبين أن لهذه الأغشية نفاذية بصرية عالية بحدود (50-100)% ، كما وجد أن قيمة فجوة الطاقة الضوئية للأغشية المرسبة والملدنة هي بحدود (2.35-2.43)ev وأن التلدين في الفراغ عند درجة حرارة (200,300)C<sup>0</sup> يحسن في البنية البلورية.

• استخدم الباحث (Zahid Rizwan) وجماعته (2011) [6] تركيزين مختلفين من كلوريد الكاديوم والثورنيا لتحضير أغشية رقيقة من (CdS) مرسبة على قواعد زجاجية باستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) ، وتم حساب فجوة الطاقة الضوئية ومعامل الامتصاص ( $\alpha$ ) من نقل البيانات الطيفية حيث وجد أن أفضل انتقال حوالي (97%) للأغشية الملدنة بوجود الهواء .

يهدف البحث الى تحضير أغشية كبريتيد الكاديوم بتغيير

درجة حرارة الاساس بطريقة الرش الكيميائي الحراري ودراسة الخواص

التركيبية والبصرية لهذه الاغشية ومدى امكانية استخدامها كطبقة نافذة

في صنع الخلايا الشمسية كونها تمتلك نفاذية عالية.

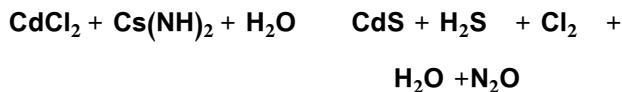
الجزء النظري:

تم تحضير كلوريد الكاديوم بعبارية (0.2) مولاري من إذابة (4.0261)gm من مادة كلوريد الكاديوم في (100)ml من الماء المقطر وهو مصدر لايونات الكاديوم (Cd) والمجهز من شركة (BDH) chemical Ltd Poole England وبنقاوة (99.7%) .

## 2- محلول الثايوريا CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

حضر محلول الثايوريا بعبارية (0.2) مولاري وهو مصدر لايونات الكبريت (S<sup>2-</sup>) بإذابة (1.5224)gm في (100)ml من الماء المقطر ومجهز من شركة (BDH) chemicals Ltd Poole England وبنقاوة (99.6%) .

بعد تحضير المحاليل تم خلط حجوم من (CdS) بنسب (1:1) على التوالي بوساطة خلاط مغناطيسي بحيث تكون كمية المحلول الكلية (70) ml، وقد لوحظ أن زيادة نسبة العبارية تؤدي إلى تعكر المحلول، وبعبارة أخرى فإن الأغشية المحضرة بعباريه اقل من تلك النسبة التي تتصف بكونها رقيقة جداً. ويمثل التفاعل الكيميائي الحراري المستخدم في الحصول على غشاء (CdS) بالمعادلة الآتية:-



## النتائج والمناقشة:-

أظهرت فحوصات الأشعة السينية أنَّ الأغشية المتكونة متعددة التبلور (poly Crystalline) سداسية (Hexagonal).

الشكل (1) يبين نماذج حيود الأشعة السينية لأغشية (CdS) المحضرة بدرجات حرارة أساس مختلفة (250,300,350,400)C<sup>0</sup> ويسمك (350 nm)، ولوحظ أنَّ الأغشية المحضرة بدرجة حرارة أساس (250C<sup>0</sup>) ذات تركيب مكعب، فضلاً عن التركيب السداسي وهذه الحالة معتادة في درجات الحرارة الأقل من (300C<sup>0</sup>)، ويعزى ظهور هذا الطور مرافقاً لطور السداسي إلى عدم اكتساب الطاقة الكافية

انتقالات الكترونية من حزمة التكافؤ (V.B) إلى حزمة التوصيل (C.B) وهي تعطي فكرة عن قيمة فجوة الطاقة (E<sub>g</sub>).

وقد وضع تاوس معادلة لإيجاد العلاقة بين فجوة الطاقة (E<sub>g</sub>) وطاقة الفوتون [10].

$$\alpha h\nu = \delta(h\nu - E_g) \quad \dots \dots \dots (2)$$

إذ إن:

$\alpha$ : معامل الامتصاص البصري إذ بوساطته يمكن قياس إمكانية المادة لامتصاص الإشعاع بطول موجي معين وبوحدة مقلوب المسافة (cm)<sup>-1</sup>

$r$ : مرتبة الانتقال البصري وتعتمد على طبيعة الانتقال الالكتروني

$h\nu$ : طاقة الفوتون الساقط (eV)،  $E_g$ : فجوة الطاقة البصرية (eV)،  $\delta$ : ثابت

ويحدد مقدار ( $r$ ) في المعادلة الأخيرة نوع الانتقال في أشباه الموصلات، هناك نوعان من الانتقالات هي المباشرة والانتقالات غير المباشرة اعتماداً على موقع ادني نقطة في حزمة التوصيل وأعلى نقطة في حزمة التكافؤ ويكون مقدار ( $r$ ) اقل لشبه الموصل ذي الانتقال المباشر منه لشبه الموصل ذي الانتقال غير المباشر.

إن معامل الامتصاص خاصة فيزيائية مهمة إذ تعطي معلومات قيمة عن الاستقطابية الالكترونية والمجال الموضعي (local field) داخل المادة، ويمكن حساب معامل الامتصاص البصري من خلال العلاقة [11]:

$$\frac{A}{t} \quad \dots \dots \dots (3)$$

## الجزء العملي:

تُحضر محاليل الرش من إذابة أملاح العناصر في ماء مقطر بعبارية معينة حيث حضر كل مما يأتي بحسب المعادلات [12]:

## 1- محلول كلوريد الكاديوم CdCl<sub>2</sub> .H<sub>2</sub>O

$(T_s=250,300,350,400)C^0$  , ويبين زيادة في طيف النفاذية مع زيادة الطول الموجي بزيادة درجة حرارة الأساس, إذ يتبين أن زيادة درجة حرارة الأساس يتسبب في نقصان سمك الأغشية, وذلك يؤدي إلى زيادة طيف النفاذية للأغشية, وهذا يتفق مع دراسات سابقة [18]. الشكل (5) يوضح معامل الانكسار لأغشية (CdS) المحضرة عند درجات حرارة أساس مختلفة إذ تبدأ قيمة (n) بالزيادة بدءاً من الطول الموجي (500nm) لجميع الأغشية المحضرة حتى تصل إلى أعلى قيمة لها عند الطول الموجي (998nm) تقريباً للغشاء المحضر بدرجة حرارة  $(250C^0)$  وبقية عظمى مقدارها (2.64) وترتفع نحو الأطوال الموجية الأصغر حتى تصل إلى الطول الموجي (700nm) تقريباً للغشاء المحضر بدرجة حرارة أساس (400nm) وهذا يتفق مع فجوة الطاقة التي ازدادت بزيادة درجة حرارة الأساس. الشكل (6) يبين معامل الخمود لأغشية (CdS) المحضرة بدرجات حرارة أساس مختلفة حيث نجد أن أقل قيمة لـ (k) عند تحضير الغشاء بدرجة حرارة أساس  $(250C^0)$  وصلت إلى (0.27) والتي تقابل الطول الموجي  $(560C^0)$  ثم تزداد إلى أن تصل إلى أعلى قيمة لها عند درجة حرارة أساس  $(400C^0)$  وتساوي (0.33) عند الطول الموجي (480nm) ومن ذلك نلاحظ بأنه حصلت ازاحة لقيم (k) نحو الأطوال الموجية الأصغر بزيادة درجة حرارة الأساس وهذا يتفق مع قيم فجوة الطاقة التي ازدادت بزيادة درجة حرارة الأساس.

#### الاستنتاجات:-

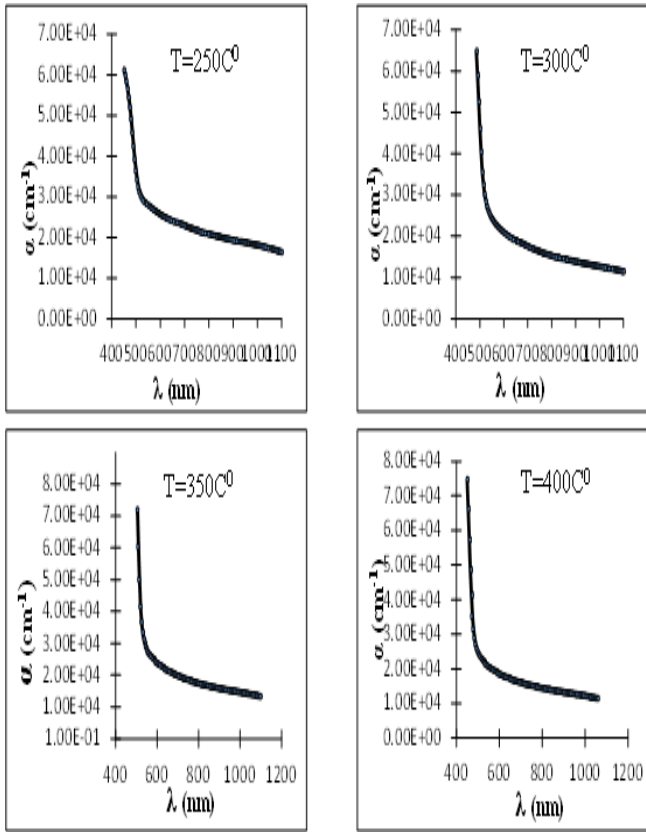
1. أوضحت نتائج فحص حيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور، وتعتمد نسبة التبلور على درجة حرارة القاعدة، وإن الحجم الحبيبي يزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة.

لاكتمال التبلور، إذ إن الطور السداسي هو الأكثر استقرارية، ويمكنه التكون من الطور المكعبي (Zincblend) نتيجة التسخين للدرجات بين  $(300-400)C^0$  [13]، وعند زيادة درجات حرارة الأساس يلاحظ زيادة الشدات الأساسية، وهذا يدل على انتظام التبلور [14]. تم حساب معامل الامتصاص البصري ( $\alpha$ ) وذلك من طيف الامتصاصية للأغشية المحضرة والمقاسة بجهاز (UV-VIS Spectrophotometer) وذلك باستخدام العلاقة (3) وقد كانت قيمة معامل الامتصاص المحسوبة لكافة الأغشية أكبر من  $(10^4 cm^{-1})$  ضمن الجزء الأول من الطيف المرئي، حيث نلاحظ من الشكل (2) زيادة واضحة في معامل الامتصاص بزيادة درجة حرارة القاعدة، ويعزى ذلك إلى أن عملية التبلور تتحسن بزيادة درجة حرارة القاعدة وكذلك زيادة انتظام الترتيب الداخلي للذرات وتقليل العيوب التركيبية التي أدت إلى تقليل المستويات الموضعية، وبالنتيجة تقليل الطاقة السطحية للغشاء، مما ساعد على نمو الحبيبات البلورية [15]. تم حساب فجوة الطاقة البصرية المباشرة وفق العلاقة (2)، وبما إن قيمة ( $\alpha$ ) أكبر من  $(10^4 cm^{-1})$  لجميع الأغشية لذلك فإن قيمة الثابت (r) في العلاقة (2) هي (1/2) للانتقالات المباشرة المسموحة، إذ نلاحظ من الشكل (3) أن طبيعة قيمة فجوة الطاقة البصرية تتأثر مع زيادة درجة حرارة التحضير للغشاء، وتم الحصول على قيمة فجوة الطاقة لأغشية (CdS) بمقدار  $(E_g=2.3, 2.45, 2.55, 2.6) eV$  والمحضرة عند درجات حرارة أساس مختلفة  $(T_s=250,300,350,400C^0)$  على التوالي وبمعدل رش ثابت. تبين هذه النتيجة أن درجة حرارة تحضير الغشاء تؤثر في قيمة فجوة الطاقة البصرية لغشاء مادة (CdS)، وهذا يتفق مع دراسات سابقة [16,17] ويتبين من نتائج فجوة الطاقة أن الغشاء المحضر عند  $(T_s=400C^0)$  حصل له إنماء بلوري أفضل وحجم حبيبي أكبر. الشكل (4) يوضح طيف النفاذية لأغشية (CdS) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة

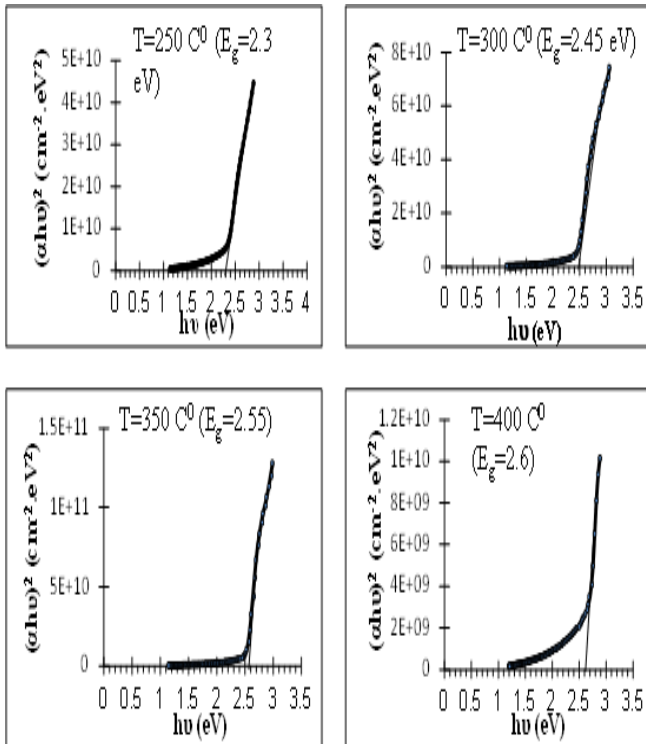
- Zamiri "Effect of Annealing Temperature on the Optical Spectra of Cds Thin Films Deposited at **Low Solution Concentrations by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique**" Int. J. Mol. Sci. 2011,12,1293-1305,doi : 10.3390/ijms 12021293.
- 7- J. S. Blakmore, "Solid state physics", (Cambridge press, 2nd ed.), (1986).
- 8- Yong-Duck Chung, Dae-Hyung Cho, NaeMan Park, Kyu-Seok Lee, Jeha Kim " Effect of annealing on CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells" Current Applied physics 11(2011) , pp 565 – 567.
- 9- A. L.Patterson, Phys. Rev., 56(1939), pp 978-981 .
- 10- John M.Blocher , JR. "Coating of Glass by Chemical Vapor Deposition " , "Thin Solid Films" , Vol. 77,PP. 51-63,(1981).
- 11- J.I.Pankove " Optical Processes in Semiconductor " , Prentice-Hall New Jersey ,(1971).
- 12- H.Stephen Stoker , " Introduction to Chemical Principle " ,(1983).
- 13- على الخواص الكهربائية الرقيقة (CdS) في أغشية (X) إخلاص هميم شلال "دراسة تأثير تغير
- 14- (2000) والبصرية " , رسالة ماجستير - كلية التربية / ابن الهيثم - جامعة بغداد
- 15- C.Santiago Tempanthin , A.M.Perez Gonzlez , I.Valeriano Arreola , "**Structral , Optical and Electrical properties of CdS thin films obtained by Spray Pyrolysis**" , Revista Maxicana De Fisica 54(2) 112-117 , (April , 2008) .
- 16- A.K.Abass,H.A.Jassim,K.J.Majied and R.H. Misho, Phys. stat. Sol., 91, 129 ( 1985 ) ,P.129.
- 17- A.Ashour, Physics Dep.,Minia University, Minia,Egypt. Turk. J.Phys.(2003).
- 18- M.Jing,H.Gai ,Z.Wang, K.Jiang,Lili W.,Y.Wu, College of Materials Science,Shandong Jianzhu Univ.Jinan,China.Dol10 (64).(2010).
- 2.وجد إن قيمة معامل الامتصاص أكبر من  $10^4$  cm<sup>-1</sup> لجميع الأغشية المحضرة أي تكون الانتقالات الالكترونية مباشرة مسموحة, وإن حافة الامتصاص أزيحت نحو الأطوال الموجية الأصغر بزيادة درجة حرارة القاعدة.
- 3.قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح تزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة.
- 4.تزداد النفاذية بزيادة درجة حرارة القاعدة, نتيجة نقصان السمك بزيادة درجة الحرارة.
- 5.يزداد معامل الانكسار بدءاً من الطول الموجي (500nm) لجميع الأغشية المحضرة عند درجات حرارة أساس مختلفة حتى يصل إلى أعظم قيمة له عند (2.64) وهذه القيمة تزحف نحو الأطوال الموجية الأصغر.
- 6.يزداد معامل الخمود بزيادة درجة حرارة الأساس ويصاحب هذه الزيادة انحراف معامل الخمود نحو الأطوال الموجية الأصغر.

#### المصادر

- 1- J.L.Shay and Wrinck " Ternary Chalcopyrite Semiconductors " , Pergamon , New York , (1975).
- 2- C.Kittel, "Introduction to Solid State Physics "6th edition (1976),P( 25 - 27 ) .
- 3- Brain Ray "II-VI Compounds " 1st edition , university of St . Andrews,(1969) .
- 4- A. Ashour "Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films" Turk. J. Phys. 27(2003), 551-558.
- 5- M. A. Mahdi, S. J. Kasem, J. J. Hassen, A. A. Swadi, S. K. J. AL-Ani "Structural and Optical Properties of Chemical deposition CdS thin films" Int. J. Nanoelectronics and Materials 2 (2009) 163-172.
- 6- Zahid Rizwan, Azmi Zakaria, Mohd Sabri Mohd Ghazali, Atefeh Jafari, Fasih Ud Din and Reza

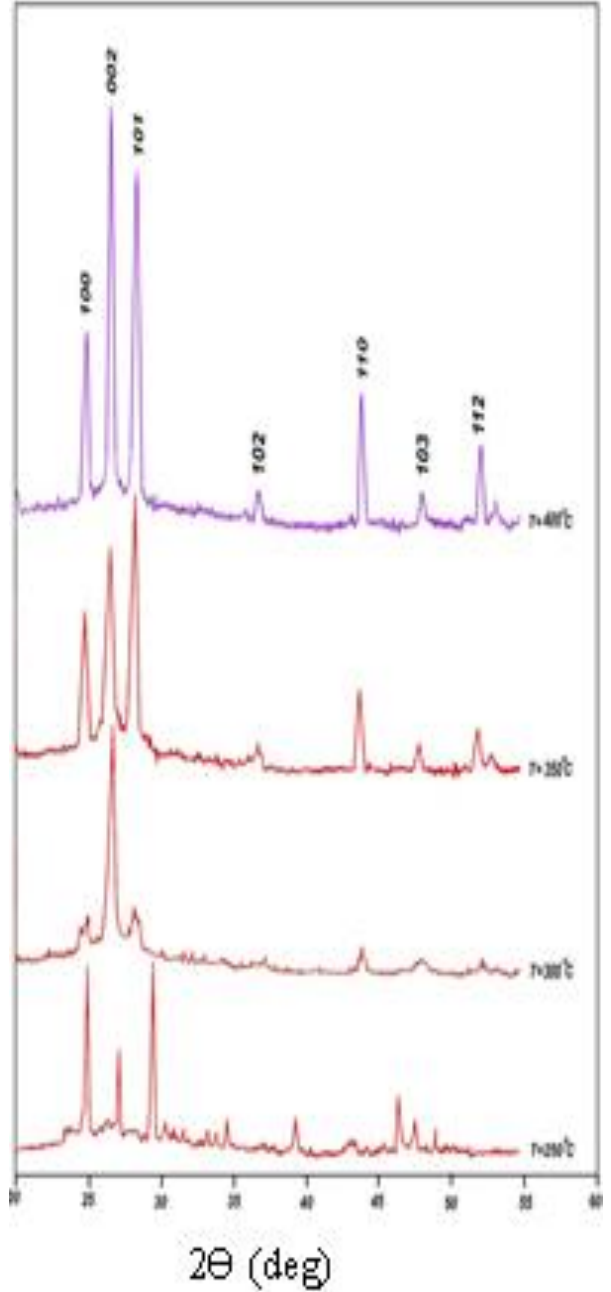


الشكل (2) تغير معامل الامتصاص مع الطول الموجي لفضاء (CdS) عند درجات حرارة أساس مختلفة

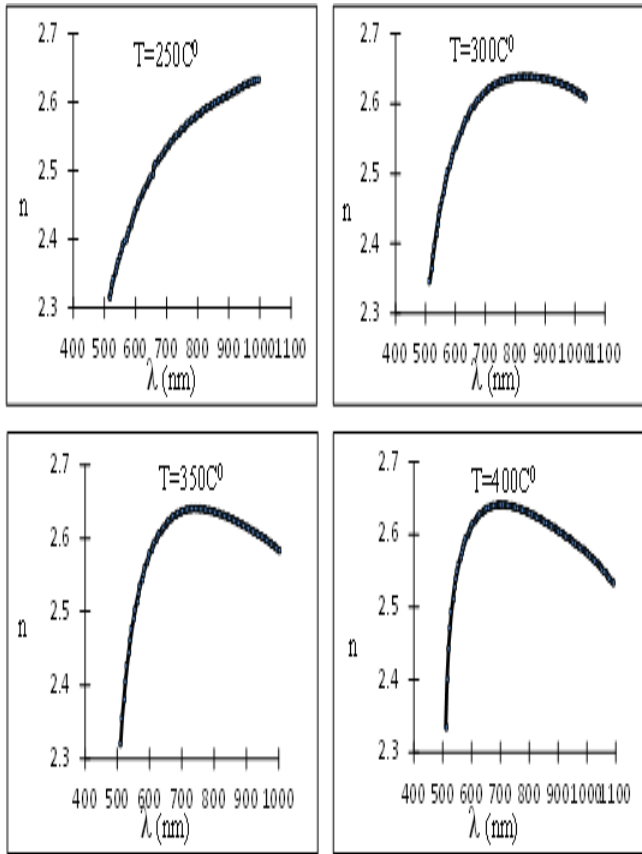


الشكل (3) تغير رقم قوة الطاقة لاجدية المباشرة للفضاء (S(C) عند درجات حرارة أساس مختلفة

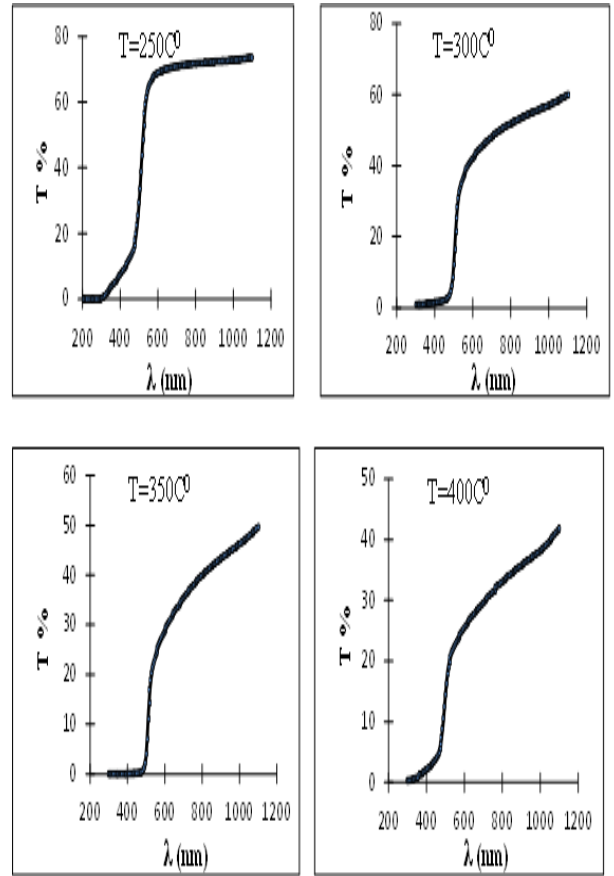
19- R.Thiagarajan,M.Anusuya,M.Mahaboob,Dep.Phys. Urumu Dhanalakshmi College, Trichy, Tamilnadu, India. J.American Sci.5(6).(2009).



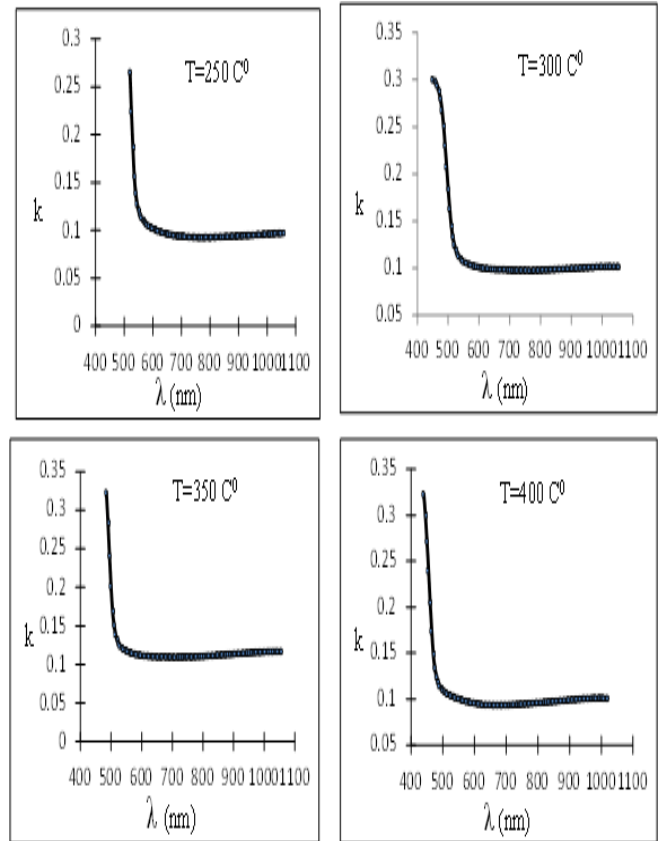
الشكل (1) يبين حيود الأشعة السينية  $C^0(250,300,350,400)$  عند درجات حرارة أساس مختلفة (CdS) لفضاء



الشكل (5) تغير معامل الانكسار مع الطول الموجي لعنشاء (CdS) عند درجات حرارة أساس مختلفة



الشكل (4) يوضح تغير النفاذية (T) مع الطول الموجي (λ) لعنشاء (SiO<sub>2</sub>) عند درجات حرارة أساس مختلفة



الشكل (6) تغير معامل الامتصاص مع الطول الموجي لثشاء (CdS) المحضر عند درجات حرارة أسلسن مختلفة

## THE EFFECT OF SUBSTRATE TEMPERATURES ON THE STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES FOR (CDS) THIN FILMS

KALIMAT A. JASIM JASIM M. SALIH OTHMAN S. IBRAHEEM

### ABSTRACT :-

In this research work optical and structural properties for (CdS) thin films were studied .The (CdS) thin films were prepared by chemical spray pyrolysis with different substrate temperatures (250,300,350,400) C0 . Such a film was deposited on glass slides substrate of (350) nm thickness . The absorption coefficient was found to be greater than (104)cm-1 for all films and hence allowed for electrons transation . The value of the energy gap for (CdS) thin films prepared by the previous mentioned substrate temperatures became (2.3, 2.45, 2.55, 2.6) eV, respectively.The absorption coefficient ,transmittance ,refractive index and extinction coefficient) found to be dependent on the substrate temperatures . The structure of the (CdS) thin films have been diagnosed by the use of X-ray diffraction (XRD) . This technology was applied to the poly crystalline and Hexagonal structure . The results of the X-ray diffraction showed that grain-size increases with substrate temperature increasing.