

**Transport elektronowy
wymuszony gradientem temperatury
w wybranych spinelach chromowych**



NR 2569



40 LAT
UNIwersYTETU
ŚLĄSKIEGO

Henryk Duda

**Transport elektronowy
wymuszony gradientem temperatury
w wybranych spinelach chromowych**

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2007

Redaktor serii: Fizyka
Władysław Borgiel

Recenzenci
Tomasz Stobiecki
Wojciech Suski

Publikacja jest dostępna także w wersji internetowej:
Śląska Biblioteka Cyfrowa
www.sbc.org.pl

Spis treści

1. Wstęp	7
2. Struktura spinelu	13
3. Wybrane zjawiska transportu w fazie stałej wywołane gradientem potencjału i temperatury	15
3.1. Unoszenie fononowe (<i>phonon drag</i>)	17
3.2. Unoszenie magnonowe (<i>magnon drag</i>)	18
3.3. Zmiennezasięgowy przeskok (<i>hopping</i>)	23
3.4. Przewodnictwo polaronowe	25
4. Mechanizm transportu elektronowego w wybranych spinelach chromowych	27
4.1. Szereg stechiometryczny $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$	27
4.2. Układy $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ stechiometryczny i $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ niestechiometryczny	38
4.3. Szereg spinelowy niestechiometryczny $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$	47
4.4. Szereg spinelowy stechiometryczny $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$	54
4.5. Spinel HgCr_2Se_4 domieszkowany miedzią	58
5. Podsumowanie	62
6. Literatura	64
Summary	69
Zusammenfassung	70

1. Wstęp

Materiały o strukturze spinelowej od kilkudziesięciu lat są przedmiotem intensywnych badań prowadzonych w różnych ośrodkach naukowych. I tak w Zakładzie Fizyki Kryształów Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego wszechstronne badania spineli trwają już ponad trzydzieści lat. W ostatnim okresie badania spineli koncentrują się między innymi na ich właściwościach termoelektrycznych.

Zainteresowanie materiałami termoelektrycznymi spowodowane jest między innymi możliwością ich komercyjnych zastosowań. Termoelektryczność jest zjawiskiem pozwalającym na konwersję energii wewnątrz ciała stałego. Materiały termoelektryczne potrafią generować energię elektryczną bezpośrednio z ciepła lub pełnić funkcję elektrycznej pompy ciepłej. Pracującym medium w tej konwersji energii są elektrony przewodnictwa.

Postęp w konwersji energii termoelektrycznej datuje się od wczesnych lat 60., kiedy to M. Telkes [1], F. Ioffe [2, 3] i H.J. Goldsmith [4], opierając się na znajomości właściwości transportowych półprzewodników, zaproponowali zastosowanie ich jako materiałów termoelektrycznych. Odkrycia dokonane w tamtych czasach mają dominujące znaczenie także dzisiaj [5]. Stopy bazujące na Bi_2Te_3 , a w szczególności układy $[(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3]$ oraz $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [6], były i są przedmiotem intensywnych badań, dzięki którym materiały termoelektryczne są wykorzystywane w chłodziarkach i generatorach mocy [7]. Ponowny wzrost zainteresowania materiałami termoelektrycznymi spowodowany jest nie tylko poszukiwaniem materiałów o coraz większej wydajności termoelektrycznej w okolicach temperatury pokojowej do elektronicznych lodówek, klimatyzatorów i generatorów mocy, lecz także ze względu na możliwość ich przemysłowego i militarnego zastosowania. Termoelektryczne oziębianie jest jedyną przyjazną środowisku metodą stosowaną na dużą skalę w komputerach, detektorach podczerwieni, elektronice, optoelektronice i wielu innych dziedzinach. Generatorami mocy jest szczególnie zainteresowany przemysł motoryzacyjny, a głównie zamianą ciepła „odpadowego” z silników spalinowych

na energię elektryczną w samochodach nowej generacji. Jądrowe generatory termoelektryczne NASA zostosowała w sondach kosmicznych Voyager i Cassini. Szczególnie w USA wywiera się ogromną presję na poszukiwanie alternatywnych technologii, pozwalających na zamianę ciepła z naturalnych źródeł na energię elektryczną. Dla wszystkich materiałów termoelektrycznych istotna jest ich termoelektryczna wydajność, opisana termoelektrycznym współczynnikiem Z (*figure of merit*) [4]:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1.1)$$

gdzie: S — współczynnik Seebecka nazywany siłą termoelektryczną, σ — przewodnictwo elektryczne, κ — przewodnictwo termiczne.

Z zazwyczaj mnożone jest przez średnią temperaturę; w efekcie daje wartość bezwymiarową ZT . Tak zdefiniowana wydajność jest konsystentna ze współczynnikiem Carnota (określonym przez gradient temperatury). Konwencjonalne materiały termoelektryczne (większość z nich została odkryta w latach 60.) mają ograniczoną wartość ZT do około jedności w temperaturze $T = 300$ K. Od lat 70. ubiegłego wieku do tej pory nie znaleziono materiałów termoelektrycznych o wartości ZT większej od jedności, choć nie ma żadnych zarówno teoretycznych, jak i termodynamicznych ograniczeń. Wartość ZT może wzrastać w wyniku zmniejszenia sieciowego przewodnictwa cieplnego κ_L lub w efekcie wzrostu zarówno współczynnika S , jak i przewodnictwa elektrycznego σ . Jednakże σ jest związane z elektronowym termicznym przewodnictwem κ_E za pomocą relacji Wiedemanna—Franza i stosunek ten zasadniczo jest stały w danej temperaturze.

Wielkość $S^2\sigma$, która często nazywana jest „współczynnikiem mocy”, jest optymalna dla zdegenerowanych (silnie domieszkowanych) półprzewodników z koncentracją nośników $n \approx 10^{19} \text{cm}^{-3}$ i wartością współczynnika Seebecka $S \approx 170 \mu\text{V/K}$. Przewodnictwo termiczne κ tych właśnie półprzewodników jest zdominowane przez przewodzenie cieplne fononów κ_L . Mechanizm zmniejszenia κ_L przez rozcieńczanie obniża ruchliwość μ elektronów (lub dziur), co wpływa na przewodnictwo σ . Nowe nanomateriały, w szczególności kwantowo przerywane supersieci, charakteryzują się wartościami $ZT = 2$ w 300 K i $ZT = 3$ w 450 K [8]. Wartość $ZT = 3$ jest bliska wartości wydajności urządzeń mechanicznych [9], a zatem pozwala na zastosowanie materiałów termoelektrycznych na szeroką skalę. W niskowymiarowych materiałach termoelektrycznych wprowadzenie nowego parametru, np. charakteryzującego długość d materiału, zmniejsza ograniczenia zależne od S i σ . Charakterystyczna długość d może być grubością kwantowej ściany w dwuwymiarowych układach ($2D$), długością kwantowego drutu w jednowymiarowych układach ($1D$) lub kwantową przerwą w zerowymiarowych układach ($0D$). Niskowymiarowe układy mogą redukować

sieciowe przewodnictwo cieplne κ_L bez zbyt dużej zmiany ruchliwości nośników. Jest to możliwe, ponieważ struktura wzbudzeń fononowych jest zależna od rozmiarów układu. Oczekuje się także, że wartość współczynnika Seebecka winna się zwiększyć zarówno w rezultacie rozmiarowych efektów kwantowych, jak i z uwagi na możliwość filtrowania energii elektronów [10].

Poszukiwania nowych materiałów termoelektrycznych prowadzone są w różnych grupach: kompleksach siarkowców [11], skutterudytach [12, 13], stopach Heuslera [14], tlenkach metali [15], klatratkach [16, 17, 18] i pentatellurkach [19]. Jedną z podgrup siarkowców są układy o strukturze spinelu. Spinele tlenowe jako izolatory są nieprzydatne do zastosowań termoelektrycznych. Tylko kilka spośród spineli siarkowych to metale lub silnie domieszkowane półprzewodniki. Dane dotyczące ich właściwości elektrycznych zostały zebrane w tabeli 1.1 [20].

Tabela 1.1. Właściwości termoelektryczne w temperaturze pokojowej wybranych spineli siarkowych i selenowych [20]

Spinel	ρ [m Ω cm]	S [μ V/K]	ΔE_{opt} [eV]	ΔE_R [eV]	μ [cm ² /Vs]
FeCr ₂ S ₄	2*10 ⁴ — /	400		0,02—0,20	0,3
CoCr ₂ S ₄	/	—		0,01—0,30	0,2
MnCr ₂ S ₄	/	—		0,10—0,30	
ZnCr ₂ S ₄	/	—		0,60	
CdCr ₂ S ₄	/	—	1,60	0,20—0,60	
HgCr ₂ S ₄	/	—	1,40		
Ni _{0,5} Co _{0,5} Cr ₂ Se ₄	200,0	60		0,00—0,12	1,0
CuCr ₂ S ₄	0,9	16		0,03	
CuV ₂ S ₄	0,6	5			
CuTi ₂ S ₄	0,4	-12			
CuCo ₂ S ₄	0,4	13			
NiCo ₂ S ₄	0,8	-18			
CoNi ₂ S ₄	0,4	-2			
Co ₃ S ₄	0,3	5			
ZnCr ₂ Se ₄	/	—	1,30	0,30	2,0—5,0
CdCr ₂ Se ₄	/	—	1,30	0,20—0,60	5,0—50,0
HgCr ₂ Se ₄	/	—	0,84	0,40—2,00	30,0
CuCr ₂ Se ₄	0,1—0,28	16—25			<10,0
CuIr ₂ Se ₄	0,3—5,0	3			

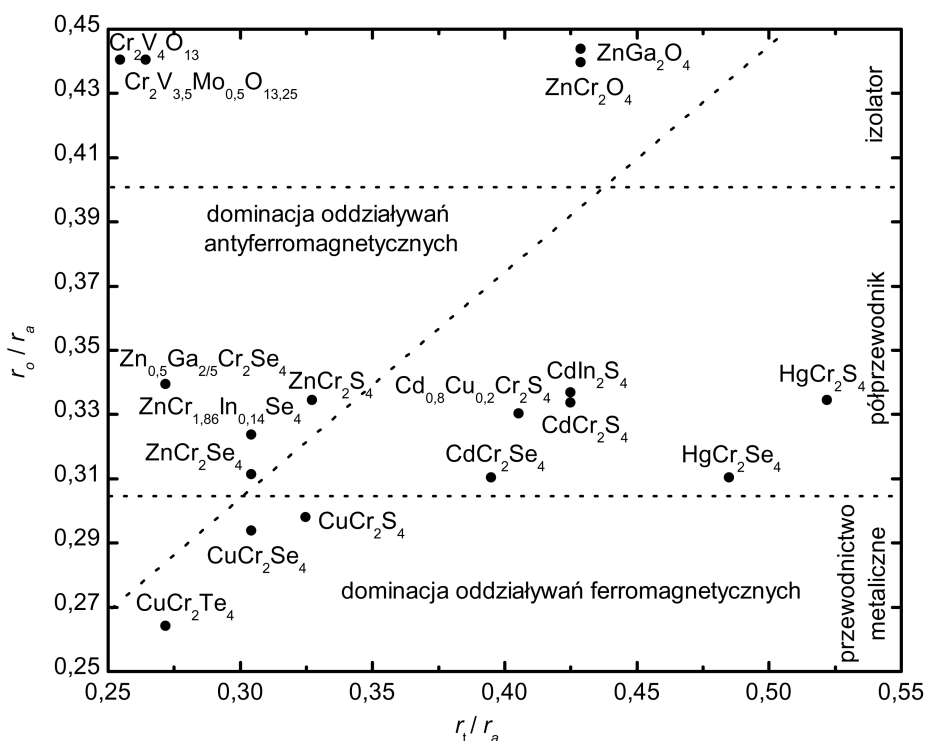
Symbolem / oznaczono izolatory.

Kryterium doboru, jakie zastosowano przy wyborze spineli, to istnienie przerwy energetycznej $\Delta E_{optical} < 2$ eV oraz wartość ruchliwości nośników prądu $\mu > 0,1$ cm²/Vs w temperaturze pokojowej. Na przykład metaliczny spinel CuCr₂S₄ w wyniku podstawiania jonów miedzi jonami żelaza tworzy stały roztwór Fe_xCu_{1-x}Cr₂S₄ o właściwościach półprzewodnikowych. Układ ten zmienia swe właściwości elektryczne wraz ze zmianą koncentracji jonów żelaza od półmetalalu typu *p*, przez typ *n*, ponownie do typu *p* [28]. W temperaturze pokojowej wartość współczynnika mocy dla tego układu wynosi około 1 μW/mK². Inne układy spinelowe typu ACr₂X₄ oparte na siarce z V, Co, Fe, Ni są w pewnym stopniu niestabilne strukturalnie, preferują bowiem strukturę Cr₃S₄ w wysokich temperaturach i podwyższonym ciśnieniu [23]; z kolei znane składy z X = Te są metalami o niskiej wartości termosiły [20]. Natomiast nadzieję roszą układy na bazie selenu (X = Se) [20, 24]. Obecnie znanych jest około 300 spineli z X = S lub Se. Wiele z tych układów zawiera przejściowy metal 3*d* jako atom A lub B. W tabeli 1.1 zostały wymienione tylko te spinele chromowe, wśród których w pierwszej fazie poszukiwano nowych materiałów termoelektrycznych [20]. Na temat każdego z tych spineli oraz ich roztworów stałych z różnymi podstawnikami istnieje bogata literatura [25—27].

Wspólną cechą rodziny spineli: ACr₂X₄ (gdzie A = Cd, Zn, Hg, Ga, Cu; X = O, S, Se, Te), ACr_{2x}B_{2-2x}X₄ (gdzie A = Cd, Zn; B = Ga, In; X = S, O) i ZnCr_{2-x}In_xSe₄, jest nie tylko to, że jony chromu Cr^{*n*+} (gdzie *n* = 2, 3, 4) charakteryzuje niezerowy moment magnetyczny, lecz także fakt, że jony te zajmują pozycje oktaedryczne. Na strukturę elektronową jonów chromu Cr^{*n*+} w tych układach oraz moment magnetyczny zlokalizowany na jonach chromu oddziałuje wiele czynników.

Jeśli pozycje tetraedryczne w idealnym kryształcie (bez defektów) zajmowane są przez jon dwuwartościowy, to jony chromu zajmujące pozycje oktaedryczne są w konfiguracji Cr³⁺ (*t*_{2g}³). Wszystkie magnetyczne momenty zlokalizowane są na tych jonach i wynoszą 3 μ_B/jon [29, 30]. Obecność defektów w podukładzie anionowym powoduje, że pewna liczba jonów chromu Cr³⁺ (*t*_{2g}³) zmienia swą konfigurację na jony chromu Cr²⁺ (*t*_{2g}³*e*_g¹). Wartość momentu magnetycznego zlokalizowanego na jonach chromu Cr²⁺ jest równa 4 μ_B/jon [29, 30].

W przypadku zamiany dwuwartościowych jonów z pozycji tetraedrycznych w jony jednowartościowe (podukład anionowy bez defektów) w podukładzie oktaedrycznym pewna liczba jonów chromu Cr³⁺ zmienia konfigurację na jony Cr⁴⁺ (*t*_{2g}²). W tym przypadku magnetyczny moment zlokalizowany na jonach chromu Cr⁴⁺ jest równy 2 μ_B/jon. Ten sam efekt może być spowodowany także obecnością wakansji kationowych w podukładzie tetraedrycznym [29, 30]. Z tego też względu w tym przypadku mamy mieszaną walencyjność jonów chromu (Cr³⁺—Cr⁴⁺), której rezultatem jest obecność zdelokalizowanych momentów magnetycznych elektronów skaczących pomiędzy jonami chromu Cr³⁺ a jonami chromu Cr⁴⁺.



Rys. 1.1. Diagram fazowy wybranych spineli chromowych [32]:

Czarne kółka oznaczają zarówno graniczne składy, jak i stałe rozkłady z największą możliwą koncentracją podstawników, r_o — promień luki oktaedrycznej, r_t — promień luki tetraedrycznej, r_a — promień anionu

Zatem każda z tych konfiguracji jonów chromu połączona jest z inną wartością momentu magnetycznego zlokalizowanego na nich. Co więcej, ich promień jonowy r_{Cr} zmienia się zarówno z ich konfiguracją elektronową, jak i z liczbą koordynacyjną. Zmiana jest wyraźna, gdyż promień jonowy r_{Cr} dla jonu chromu Cr^{2+} zmniejsza się z 73 pm do 55 pm dla jonu chromu Cr^{4+} [31] i ma wpływ na stosunek promieni jonowych kationów i anionów. Fakt ten znajduje także odzwierciedlenie w ich właściwościach elektrycznych i magnetycznych [32] (rys. 1.1).

Zaprezentowana charakterystyka spineli ogranicza się do opisu badań, których celem było określenie parametrów decydujących o potencjalnym wykorzystaniu układów spinelowych jako materiałów termoelektrycznych, bez podania głębszej analizy zjawisk zachodzących w materiale. W tej pracy uwagę skupiono natomiast na udziale różnych mechanizmów odpowiedzialnych za transport elektronowy wymuszony gradientem temperatury w szerokim przedziale temperatur. Przeanalizowano zjawisko dyfuzji, unoszenie fononowe związane

z przekazem pędu fononu do gazu elektronowego, unoszenie magnonowe związane z przekazem pędu magnonu do gazu elektronowego oraz mechanizm połączony z przeskokiem elektronu między stanami zlokalizowanymi w przerwie energetycznej, zwany w literaturze angielskiej hoppingiem. Do analizy tej włączony jest też polaronowy mechanizm przewodnictwa, którego kryterium ma silne umocowanie w zależności temperaturowej termosiły. Z uwagi na fakt, że transport elektronowy w spinelach ma miejsce między innymi w paśmie mieszanej walencyjności, wykonano badania XANES i EXAFS, mające na celu określenie lokalnej struktury krystalicznej i elektronowej.

W niniejszej pracy skoncentrowano uwagę na badaniach następujących układów: $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ [35—37], $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ [38—40], $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ [41], $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ [42, 43] oraz $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ [44]. Wszystkie badane monokryształy zostały otrzymane metodą transportu chemicznego w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Jako materiałów wyjściowych użyto odpowiednio selenków: ZnSe, CuSe, HgSe, NiSe, CdSe, Sb_2Se_3 , Ga_2Se_3 , oraz bezwodnego nośnika transportu CrCl_3 . Chemiczną analizę składu monokryształów wykonano mikrosondą rentgenowską (EDAX PV9800 i JOEL 783). Parametry sieciowe monokryształów badanych szeregów spinelowych wyznaczono za pomocą dyfraktometru czterokołowego Kuma KM4 z kamerą CCD (promieniowanie MoK_α , grafitowy monochromator). W trakcie udoładniania struktury korzystano z programu SHELXL-93. Zasadnicze rezultaty badań zostały opublikowane w pracach [35—44].

W pracach [35—37] zaprezentowano właściwości elektryczne oraz dyskusję na ich temat zgodnie z polaronowym mechanizmem przewodnictwa. Z kolei w pracach [38—43] przedstawiono i omówiono wpływ wybranych podstawników kationowych na transport elektronowy. Prace [39—42, 44] zawierają dane doświadczalne pomiarów termosiły, a także analizę jej składowych w kontekście ich właściwości magnetycznych oraz niestechiometrii i zdefektowania struktury spinelowej, między innymi na podstawie zależności, którą zaproponowali M. Matoba, S. Anzai i A. Fujimori, zmodyfikowanej o człon magnonowy.

Henryk Duda

Electronic transport forced by the temperature gradient in the selected chromium spinels

S u m m a r y

The problems of the electronic transport forced by the temperature gradient in the selected chromium spinels: $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$, and $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ in the frames of the theories of Mott, Debye and Bloch have been discussed in this work. The analysis carried on of the temperature dependencies of thermopower showed that its resultant value consists of the following components: diffuse component, phonon drag, magnon drag and the impurity component. It was observed in all the systems under study that the diffuse component is the dominant component of the thermopower. In the temperature range under study its value does not exceed $100 \mu\text{V/K}$ and it is greater of one order of magnitude as compared with the classical metals. As it follows from the studies, a close correlation exists between the magnetic interactions realized by the mechanism of the double exchange and the appearance of the component of the thermopower related to the spin wave excitations.

The RKKY interactions seem to be the factor which supports the effect of the coherent transfer of magnon momenta to the current carriers. It was observed that the defectiveness of spinel structure makes a factor which also substantially influences the value of the intensity of the magnetic component of the thermopower. In the systems, where a large defectiveness occurs, one observes the decrease of the value of the thermopower and the shift of its maximum in the direction of the lower temperatures. The second factor, which causes the substantial increase of the value of the thermopower, is the effect related to the phonon drag. The obtained results suggest that the nonstoichiometry of the system neither affects very much the value of the phonon component, nor the position of its temperature maximum.

The analysis of thermopower revealed also that in the systems, in which the double exchange mechanism dominates, one has to deal with the electronic transfer in the mixed valence band of the chromium ions. Moreover the lack of this mechanism confirmed by the XANES and EXAFS studies reveals the electronic transport related either to the carrier hopping in the forbidden gap or to the distortion of the tetrahedral and octahedral positions caused by the polarons.

The studies presented by the author prove that the kind of the magnetic structure, the nonstoichiometry as well as the defectiveness of the crystal lattice strongly influence the electronic transport forced by the temperature gradient in the materials with the spinel structure.

Henryk Duda

Der elektronische Transport gezwungener mit dem Temperaturgradient in den ausgewählten Chromspinellen

Zusammenfassung

Die Probleme des elektronischen Transportes gezwungenen mit dem Temperaturgradient in den ausgewählten Chromspinellen: $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$, $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$, $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ und $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ im Rahmen der Theorien von Mott, Debye und Bloch sind besprochen. Die durchgeführte Analyse der Temperaturabhängigkeiten der Thermokraft zeigte, daß für ihren resultierenden Wert die folgende Beiträge stammende von den Diffusions-, Phonon Drag-, Magnon Drag- und Beimischungskomponenten zusammensetzen. In allen untersuchten Systemen es wurde observiert, daß die Diffusionskomponente die dominierende Komponente der Thermokraft ist. Ihrer Wert innerhalb dem untersuchten Temperaturbereich übersteigt nicht den Wert $100 \mu\text{V/K}$ und größer ist um eine Größenordnung als in den klassischen Metalle. Die Untersuchungen zeigten, daß eine strenge Korrelation zwischen den magnetischen Wechselwirkungen durch das Double Exchange Mechanismus verwirklichten und das Auftreten der Komponente der Thermokraft gebundenen mit der Anregung der Spinwellen.

Die RKKY Wechselwirkungen scheinen den Faktor zu sein der das Effekt der kohärenten Überweisung der Magnonimpulse zu den Stromträger unterstützt. Es wurde observiert, daß die Beschädigung der Spinellestruktur ist der Faktor, der wirklich die Intensität (den Wert) der magnetischen Komponente beeinflusst. In den Systemen, wo eine große Strukturbeschädigung auftritt, man observiert die Wertabnahme der Thermokraft und die Verschiebung ihres Maximums in der Richtung der niederen Temperaturen. Der zweite Faktor, der wirklich vergrößert den Wert der Thermokraft, ist das Effekt gebunden mit Phonon Drag. Die erhaltenen Resultate suggerieren, daß die Nonstöchiometrie des Systems keine größere Beeinflussung auf den Wert des Phonon Drag und auf die Position ihres Temperaturmaximums hat.

Die Analyse der Thermokraft zeigte auch, daß in den Systemen, in welchen das Mechanismus des Double Exchange dominiert, man hat zu tun mit dem elektronischen Transport in dem Band mit der gemischten Valenz der Chromionen. In der Folge der Mangel dieses Mechanismus bestätigt in den XANES und EXAFS untersuchungen ist enthüllt von dem elektronischen Transport gebunden mit dem Trägersprung (hopping) in dem verbotenen Spalt oder mit der ausgelösten von Polaronen Distorion der tetraedrischen und oktaedrischen Positionen.

Die vorgestellten von dem Verfasser Untersuchungen suggerieren, daß der Typ der magnetischen Struktur, die Nonstöchiometrie und auch die Beschädigung der Kristallstruktur kräftig modifizieren den elektronischen Transport gezwungenen mit dem Temperaturgradient in den Materialien mit der Spinellestruktur.

Redaktor
Barbara Todos-Burny

Redaktor techniczny
Małgorzata Pleśniar

Korektor
Lidia Szumigała

Copyright © 2007 by
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 0208-6336
ISBN 978-83-226-1751-9

Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Nakład: 70 + 50 egz. Ark. druk. 4,5.
Ark. wyd. 5,5. Przekazano do łamania w listopadzie 2007 r.
Podpisano do druku w grudniu 2007 r.
Papier offset. kl. III, 90 g Cena 10 zł

Łamanie: Pracownia Składu Komputerowego
Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego
Druk i oprawa: STUDIO NOA  Ireneusz Olsza
ul. Emerytalna 17c/48, 40-729 Katowice