

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ИЭМ РАН
Чл.-корр. РАН, д.г.-м.н.

20 мая 2015 г.

Ю.Б. Шаповалов

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии
Российской академии наук (ИЭМ РАН)
ул. Ак. Осипьяна, 4, г. Черноголовка,
Ногинский район Московской области, 142432
Тел./факс: 8(495)993-58-17, <http://www.iem.ac.ru>

Отзыв

официальной ведущей организации
Федерального бюджетного учреждения науки Института экспериментальной
минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН)
на диссертационную работу Беккер Татьяны Борисовны «Фазообразование и рост
кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F», представленную на
соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности
25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертационная работа Т.Б. Беккер посвящена определению фазовых равновесий в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F, актуальной для выращивания монокристаллов боратов и фторидоборатов. Одной из задач являлась оптимизация состава растворителя для выращивания важнейшего нелинейно-оптического кристалла УФ диапазона β -BaB₂O₄ (ВВО) на основе изучения фазовых равновесий в системе в сочетании с исследованием структурно-генетических закономерностей «состав-структура-свойство» новых соединений.

Четверная взаимная система объединяет основные растворители для выращивания кристаллов низкотемпературной модификации метабората бария β -BaB₂O₄, который позволяет эффективно преобразовывать излучение Nd:YAG лазера в пятую гармонику (213 нм). Удвоение и утроение частоты излучения ультракоротких импульсных лазеров (Ti:сапфир) являются применениями, в которых ВВО превосходит по своим свойствам другие нелинейно-оптические кристаллы. Следует отметить, что именно боратные системы рассматриваются в настоящее время как наиболее перспективные для создания новых оптических материалов УФ-диапазона. Это связано с уникальными свойствами боратов, в частности, широким диапазоном прозрачности, высоким порогом интенсивности разрушающего излучения и, конечно, с поразительным многообразием существующих структурных мотивов. Бораты являются кристаллическими средами, не имеющими альтернативы для преобразования излучения в область вакуумного ультрафиолета (ниже 200 нм).

Основными научными достижениями диссертационной работы Т.Б. Беккер, часть из которых составляют защищаемые положения, являются следующие:

– Построена фазовая диаграмма тройной взаимной системы Na, Ba // BO₂, F, представляющая собой *новый тип тройных взаимных систем*, в которых образуется тройное соединение при отсутствии двойных. Определены фазовые равновесия в двух тройных системах Na₂O–BaO–B₂O₃ и BaB₂O₄–BaO–BaF₂.

– Открыт новый *фторидометаборат* бария-натрия Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F, обладающий уникальными двупреломляющими свойствами, и разработана технология получения его

монокристаллов оптического качества. Подана и находится на рассмотрении соответствующая заявка на изобретение (Т.М. Беккер и др., 2014).

– Выяснено, что при выращивании кристаллов β - BaB_2O_4 в системе BaB_2O_4 – BaF_2 в стандартной атмосфере вследствие пирогидролиза BaF_2 происходит изменение состава исходного высокотемпературного раствора и переход к системе BaB_2O_4 – BaF_2 – BaO , что приводит к сокристаллизации соединений BaB_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$. В системе BaB_2O_4 – NaF между BaB_2O_4 и NaF происходит химическое взаимодействие с образованием продуктов реакции BaF_2 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Последующий пирогидролиз BaF_2 приводит к изменению состава высокотемпературного раствора. На основании физико-химического анализа четверной взаимной системы Na , Ba , B // O , F и результатов экспериментов по выращиванию монокристаллов установлена область составов в системе BaB_2O_4 – NaBaVO_3 – $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$, не подверженных пирогидролизу и химическому взаимодействию компонентов друг с другом. Это позволяет воспроизводимо получать кристаллы β - BaB_2O_4 высокого оптического качества.

– Установлены твёрдые растворы $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$. Исследование их структуры в сочетании с детальным исследованием структуры ряда природных и синтетических *фторидоортоборатов*, позволило прояснить кристаллохимию замещения $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$. Показано, что замещение $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ приурочено к тетраэдрическим анионным группам $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ и происходит с формированием необычных ассоциатов $[\text{F}_4]^{4-}$, структурно подобным четырехзарядным тетраэдрическим анионам $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Представляет особый интерес взаимозаменяемость кристаллохимически близких фторид- и гидроксид-анионов. Обобщение изоморфизма во фторидоборатах в виде цепочки $[(\text{F},\text{OH})_4]^{4-} \leftrightarrow [(\text{BO}_3)(\text{F},\text{OH})]^{4-} \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ позволяет объединить разрозненные наблюдения и привлечь внимание к сопряжённому вхождению ортоборат-, фторид- и гидроксид-анионов в структуры номинально безводных силикатов.

– Установлено, что новые ортобораты $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ под воздействием рентгеновского излучения окрашиваются за счет образования радиационных центров в темно-фиолетовый цвет, ранее не отмечаемым для кристаллов боратов. Указанная окраска связана с переходами между p -подуровнями иона O_{x1}^- в позиции F_{x1}^- дефектного $[\text{F}_4]^{4-}$ -тетраэдра, который является специфической особенностью структуры и изоморфно замещается группой $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ (переходы происходят в зеленой области спектра, оставшиеся непоглощенными участки спектра обуславливают фиолетовую окраску).

В основу полученных результатов положены более 3000 опытов по исследованию фазовых диаграмм борсодержащих систем и нескольких сотен опытов по выращиванию объемных кристаллов β - BaB_2O_4 . Большинство опытов и всесторонних исследований полученных фаз и монокристаллов осуществлено самим автором представленной к защите диссертации или совместно с коллегами из лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН в течение последних 12 лет.

В целом, диссертация Т.Б. Беккер состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 423 наименований. Объем диссертации составляет 279 страниц, в том числе 145 рисунков и 40 таблиц.

Во **Введении** автор диссертации доказывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, характеризует фактический материал и методы исследования, рассматривает научную и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на различных международных и отечественных конференциях и в публикациях, указывает какой личный вклад в исследования внес непосредственно автор работы. Далее во Введении формулируются три защищаемых положения, которые обоснованно доказываются в последующих 4-х главах.

В **Главе 1** приводится обзор литературных данных, касающийся сведений о минералогии бора, принципов классификации его соединений. Далее рассмотрены

теоретические основы генерации гармоник в одноосных кристаллах, приведено достаточно детальное описание основных нелинейно-оптических кристаллов, в основном боратов (KDP (KH_2PO_4), KB5 ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ВВО ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), LBO (LiB_3O_5), СВО (CsB_3O_5), CLBO ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$), KBBF (KB_2F_7), КАВО ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$), ВАВФ ($\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$)), выполненное по единому плану: структура, свойства и их взаимосвязь уровень существующих технологий выращивания, применение. На основании проведенного анализа сделан обоснованный вывод о том, что кристалл $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ является, наряду с кристаллами LBO и KDP, одним из немногих, используемых на практике материалов для нелинейно-оптического преобразования излучения в УФ диапазоне. Заключительный раздел первой главы посвящен рассмотрению структуры полиморфных модификаций BaB_2O_4 , их свойствам методам выращивания; детально рассмотрены литературные данные (зачастую противоречивые) по системам, в которых выращиваются кристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. В заключении главы автор предлагает объединить основные растворители в единую четверную взаимную систему Na, Ba, B // O, F и обосновывает необходимость комплексного системного исследования.

Обзор литературы изложен логично, на высоком научном уровне, хорошо иллюстрирован, охватывает большой объем информации и представляет отдельный интерес для специалистов по кристаллам боратов.

В Главе 2 рассмотрены основные использованные в работе методы исследования фазовых равновесий, монокристаллических образцов, а также способ выращивания монокристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Изучены фазовые равновесия в двух тройных и одной тройной взаимной системам: $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2-\text{BaO}$ и Na, Ba // BO_2 , F. При этом открыты и структурно охарактеризованы новые соединения: $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$ ($Ia\bar{3}d$, $a = 15.783 \text{ \AA}$, $Z = 16$), $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ ($\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3=2.5:1$) ($P2_12_12_1$, $a = 9.590 \text{ \AA}$, $b = 16.659 \text{ \AA}$, $c = 22.919 \text{ \AA}$, $Z = 12$), ошибочно принимаемое в многочисленных литературных источниках за соединение $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3=2:1$), метафторидоборат $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ($P6_3/m$, $a = 7.346(1) \text{ \AA}$, $c = 12.636(2) \text{ \AA}$, $Z = 2$), а также $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ($Pnma$, $a = 7.60788(12) \text{ \AA}$, $b = 14.8299(2) \text{ \AA}$, $c = 10.28650(16) \text{ \AA}$, $Z = 4$) и твердые растворы $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4+y}\text{F}_{2+3y}$ ($P6_3$). Кроме того, в Главе 2 приведен обзор существующих классификаций тройных взаимных систем, на основании которого автор делает вывод о принадлежности системы Na, Ba // BO_2 , F к новому типу тройных взаимных систем, еще не описанному в литературе. В этой системе в результате химического взаимодействия между BaB_2O_4 и NaF, NaBO_2 и BaF_2 , соответственно, происходит образование тройного соединения $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$; все четыре системы являются системами эвтектического типа без промежуточных соединений. Исследованы свойства кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, неактивированных и легированных неодимом. Установлено, что соединение $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ в терагерцовом диапазоне от 0.2 до 2 ТГц характеризуется более предпочтительными свойствами для поляризационных применений, чем широко используемая в настоящее время высокотемпературная модификация бората бария: $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ $\Delta n/n=0.22/2.73 = 0.08$, $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ $\Delta n/n = 0.45/2.85 = 0.16$. Разработана методика выращивания кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ оптического качества. Как отмечает автор работы, этот кристалл назван зарубежными исследователями двупреломляющим материалом нового поколения (Zhang H., Zhang M., Pan S., Yang Z., Wang Z., Bian Q., Hou X., Yu H., Zhang F., Wu K., Yang F., Peng Q., Xu Z., Chang K.B., Poppelmeier K.R. $\text{Na}_3\text{Ba}_2(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$: Next generation of deep-ultraviolet birefringent materials // Cryst. Growth Des. – 2015. – V.15, №1. – P. 523–529).

Глава 3 посвящена сравнительному анализу по ряду выбранных параметров растворителей, использованных автором для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в изучаемой четверной взаимной системе и, соответственно, анализу качества выращенных кристаллов. Одним из важнейших критериев, определяющих качество кристаллов при отсутствии видимых дефектов, является отсутствие рассеивающих центров в кристалле. На основании анализа качества многих десятков кристаллов, а также результатов анализов

содержания примесей, полученных методом атомно-эмиссионной спектроскопии, автор предполагает, что возникновение рассеивающих центров в кристаллах β - BaV_2O_4 связано с концентрацией натрия в исходном высокотемпературном расплаве. Данный вывод представляется обоснованным и согласуется с литературными данными, полученными ранее (Antsygin et al., 2002; Carillo Romo et al., 2001; Hong, Perlov et al., 2003; Hong et al., 2004).

На основании результатов физико-химических исследований системы, изложенных в главе 2 и результатов опытов по выращиванию кристаллов в различных подсистемах четверной взаимной системы Na, Ba, V // O, F определена область составов, не подверженных пирогидролиту и химическому взаимодействию компонентов друг с другом, позволяющая воспроизводимо получать кристаллы β - BaV_2O_4 высокого оптического качества.

Во втором разделе обсуждаемой главы описаны оптические свойства кристаллов низкотемпературной модификации бората бария, содопированных тербием и иттербием.

В заключительной **Главе 4** диссертации рассмотрены *фторидоортобораты*, проявляющие изоморфизм со стехиометрией $(\text{VO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$, выявлен механизм указанного замещения. Изоморфизм $(\text{VO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ до недавнего времени был описан лишь в одном соединении – α - $\text{Mg}_2(\text{VO}_3)_{1+x}\text{F}_{1-3x}$ (Brovkin & Nikishova, 1975), являющимся синтетическим аналогом открытого позже минерала *перцевита* (Schreyer et al., 2003). Значительно позднее на основании данных спектроскопии было сделано предположение об аналогичном изоморфизме в соединении $\text{Eu}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ (Antic-Fidancev et al., 2000).

При исследовании фазовых равновесий системы BaV_2O_4 - BaF_2 - BaO (Глава 2) автором открыты *фторидоортобораты*: соединение $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ и твердые растворы $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($P6_3$). Учитывая практическую значимость фторидоборатов, исследование механизма анионного замещения $(\text{VO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ представляется весьма актуальным. Такой изоморфизм позволил бы варьировать свойства в более широких пределах, осуществлять направленный дизайн соединений с переменным соотношением $\text{F}:(\text{VO}_3)$. Сравнительный анализ структуры $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ и $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, а также нового твердого раствора $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($P6_3mc$), проявляющего дополнительно к анионному изоморфизму, катионный изоморфизм, позволил выявить, в сочетании с детальным анализом структуры ряда природных и синтетических соединений, механизм анионного замещения. Все известные соединения, проявляющие изоморфизм согласно схеме $(\text{VO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ имеют характерную общую структурную особенность – тетраэдрические анионные группы $[(\text{VO}_3)\text{F}]^{4-}$, структурно подобные группам $[\text{F}_4]^{4-}$. Можно полагать, что изоморфизм $[(\text{VO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$ является основным механизмом замещения аниона $(\text{VO}_3)^{3-}$ анионами фтора.

Структурное сходство анионных групп $[(\text{VO}_3)\text{F}]^{4-}$, $[\text{F}_4]^{4-}$ и четырехзарядных тетраэдрических анионов, проявляющееся не только в существовании силикатных аналогов фторидоортоборатов, но и непосредственно в изоморфизме по схеме $[(\text{VO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-} \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ (минерал *перцевит*), может быть использовано для дизайна фторидоборатных материалов на основе различных ортосиликатных структур, а также для создания смешанных галогенидо-ортоборато-ортосиликатных композиций.

Вторая часть рассматриваемой главы посвящена изучению оптических и магнитных свойств новых соединений. Интересным здесь явилось то, что облучение кристаллов $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($y = 0.49$), $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($\text{Ba}_{3.12}\text{Sr}_{3.88}(\text{VO}_3)_{3.65}\text{F}_{3.05}$) рентгеновскими лучами приводит к появлению дополнительных полос поглощения в диапазоне от УФ до ближней ИК-области и окрашиванию кристаллов в темно-фиолетовой цвет. Ранее для кристаллов боратов это не отмечалось. Сочетание методов оптической спектроскопии и электронно-парамагнитного резонанса позволило установить природу центров поглощения, ответственных за изменение окраски: появление фиолетовой окраски в облученных кристаллах связано с переходами между p -подуровнями иона O_{x1}^- в позиции F_{x1}^- $[\text{F}_4]^{4-}$ -тетраэдра, который является специфической особенностью данной

структуры и изоморфно замещается группой $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$. Автор полагает, что именно по этой причине подобное явление не наблюдалось ранее в кристаллах боратов.

Данный результат, безусловно, заслуживает дальнейшего изучения и развития, так как, фактически, речь идет о новом материале с эффектом оптической памяти.

В заключении Т.Б. Беккер кратко суммирует главные результаты и выводы работы.

Таким образом, детальное ознакомление с представленной к защите работы позволяет считать, что **в диссертационной работе соискателем решена важная научно-практическая проблема. В работе определены фазовые равновесия в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F, разработаны физико-химические и кристаллохимические основы и методы воспроизводимого выращивания кристаллов боратов и фторидоборатов со свойствами, востребованными современной наукой и практикой.**

Следует отметить ряд недостатков и вопросов, возникающих при прочтении работы:

1) Автор не обсуждает, для чего выращивались и исследовались легированные кристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (Глава 3). Целью автора являлось создание нелинейно-активных кристаллов? В соответствующем разделе какая-либо мотивация этому отсутствует.

2) Нельзя признать исчерпывающим обсуждение природы центров окраски (Глава 4). Как таковой сравнительный анализ отсутствует. Автор весьма кратко касается щелочно-галогидных кристаллов, для которых наведенные центры окраски изучены наиболее полно. Из природных объектов рассмотрен, фактически, лишь экзотический случай антозонита.

3) Не ясно, по какой причине автор диссертации не использовала при изучении объемной оптической неоднородности выращенных кристаллов хорошо зарекомендовавшие методы рентгеновской топографии и оптической точки.

Кроме того, в тексте иногда отмечаются не точные определения и стилистические огрехи, которые необходимо будет исправить при подготовке работы к публикации.

Отмеченные замечания не влияют на нашу общую высокую оценку работы, которая представляет собой законченное научное исследование. Работа изложена ясным языком, хорошо структурирована и иллюстрирована. Полученные результаты имеют международное и общероссийское признание. Это подтверждается многочисленными публикациями автора представленной к защите диссертации в международных изданиях с высоким импакт-фактором и рекомендуемых ВАК РФ. Результаты работы докладывались на многочисленных национальных и международных конференциях и поддерживались престижными отечественными и зарубежными грантами. Научные достижения исследований считаем необходимым включить в учебные Программы соответствующих Университетов и Институты, а диссертацию в целом опубликовать в соответствующих научных издательствах.

В результате комплексного физико-химического исследования системы Na, Ba, B // O, F установлена область составов, позволяющая воспроизводимо получать кристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ высокого оптического качества. Указанные кристаллы уже используются для производства нелинейно-оптических и электро-оптических элементов для лазерных систем и поставляются во многие лазерные фирмы, например, СП «ЛОТИС ТИИ», Беларусь, Минск, а также в ряд фирм Германии, Франции, США и Китая.

Новое кристаллы $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, характеризующееся высоким двупреломлением в терагерцовом диапазоне, представляется целесообразным внедрить в производство компаний, производящих оптические компоненты для терагерцовой оптики (ООО «Тидекс» и «Абрис-Оптикс», Санкт-Петербург). Можно также рекомендовать к

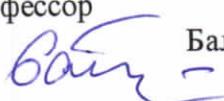
внедрению новые монокристалльные соединения твердых растворов $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, обладающие эффектом оптической памяти для регистрации рентгеновского излучения, представляют интерес для изготовления запоминающих пластин (image-plate-детекторов) для медицинской рентгенографии, дефектоскопии, научного оборудования. Данные кристаллы являются альтернативой используемых в настоящее время IP-детекторов на основе кристаллов $\text{BaF}(\text{Bg,I})\text{:Eu}^{2+}$ и также рекомендуются к внедрению в соответствующих производствах, поскольку подобные IP-детекторы в нашей стране не производятся и полностью закупаются за рубежом.

Автореферат и опубликованные работы соответствует содержанию диссертации.

Таким образом, научно-квалификационная работа «Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F» по актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842». Автор представленной к защите работы Татьяна Борисовна Беккер заслуживает присуждения искомой научной ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Заведующий лабораторией синтеза
и модифицирования минералов

Института экспериментальной минералогии РАН
доктор геолого-минералогических наук, профессор
Лауреат Государственной премии СССР

 Балицкий Владимир Сергеевич

Заведующий лабораторией радиоэкологии
доктор геолого-минералогических наук

 Котельников Алексей Рэдович

Отзыв заслушан и утвержден на заседании Ученого Совета ИЭМ РАН 18 мая 2015 года (выписка из протокола прилагается).

Балицкий,
ПОДПИСЬ *Котельников* ЗАВЕРЯЮ

ЗАВ.КАНЦЕЛЯРИЕЙ ИЭМ РАН

Е.А. Тихомирова
Е. А. ТИХОМИРОВА

