УДК 537.226 *Оригинальная статья*

Микроструктура и электрофизические свойства керамики на основе феррита бария с примесью висмута

М.А. Белявский, И.Л. Кислова, А.Ю. Карпенков, А.И. Иванова, Р.Ф. Измайлов, Е.А. Письмерова, А.В. Солнышкин

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

inkis@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.541

Аннотация: В работе исследовались образцы, синтезированные на основе керамики феррита бария $BaFe_{12}O_{19}$, легированной висмутом. Микроструктура полученных образцов, исследованная методом сканирующей электронной микроскопии, выявила, что увеличение содержания висмута в керамике $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$ приводит к уменьшению размера зерна. Необходимо отметить, что при этом также возрастает плотность синтезированной керамики. Выполнены исследования влияния примеси *Bi* на электрофизические свойства полученных образцов. Введение оксида висмута в состав феррита бария на этапе твердофазного синтеза способствует заметному уменьшению проводимости образцов. Этот эффект обусловлен уменьшением подвижности носителей заряда. Кроме того, в низкочастотной области дисперсионных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь наблюдается их значительное изменение с ростом частоты, что также указывает на пониженную проводимость образцов. Причем низкочастотная дисперсия при добавлении ионов висмута в образцы керамики заметно уменьшается, что также свидетельствует об уменьшении электропроводности. Для всех легируемых составов при $x \geq 0{,}2$ были получены полные петли магнитного гистерезиса и частные петли диэлектрического гистерезиса для $x = 0{,}6$ и 1. Установлено, что воздействие внешнего магнитного поля выявляет четкую корреляцию между диэлектрической проницаемостью и количеством введенной примеси.

Ключевые слова: керамика на основе феррита бария, микроструктура, мультиферроик, диэлектрическая проницаемость, петли магнитного гистерезиса, петли диэлектрического гистерезиса.

Белявский Михаил Андреевич – аспирант 3 года обучения кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Кислова Инна Леонидовна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Карпенков Алексей Юрьевич – к.ф.-м.н., заведующий кафедрой физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Измайлов Руслан Фатихович – студент 4 курса физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Письмерова Евгения Александровна - – студентка 4 курса физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Солнышкин Александр Валентинович – профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

© М.А. Белявский, И.Л. Кислова, А.Ю. Карпенков, А.И. Иванова, Р.Ф. Измайлов, Е.А. Письмерова, А.В. Солнышкин, 2026

Original paper

Microstructure and electrophysical properties of barium ferrite-based ceramics with bismuth impurity

M.A. Belyavsky, I.L. Kislova, A.Yu. Karpenkov, A.I. Ivanova, R.F. Izmailov, E.A. Pis'merova, A.V. Solnyshkin

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.541

Abstract: In this work, bismuth-doped barium ferrite ceramic $BaFe_{12}O_{19}$ samples were synthesized. Scanning electron microscopy of the samples microstructure revealed that increasing the bismuth content in the ceramics $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$ leads to a decrease in the grain size. It should be noted that this also increases the density of the synthesized ceramics. The effect of *Bi* doping on the electrical properties of the obtained samples was studied. Adding the bismuth oxide into the barium ferrite during solid-phase synthesis reduces the sample conductivity significantly. This effect is due to a decrease in the mobility of charge carriers because of the potential relief change. Furthermore, in the low-frequency region, the dispersion dependences of the permittivity and dielectric loss tangent change significantly with increasing frequency, further indicating increased sample conductivity. Moreover, the low-frequency dispersion significantly decreases with the addition of bismuth ions to the ceramic samples, further indicating a decrease in electrical conductivity. For all compositions $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$ at $x \geq 0{,}2$ full magnetic hysteresis loops and partial dielectric hysteresis loops were obtained for $x = 0{,}6$ and 1. It was found that the effect of an external magnetic field reveals a clear correlation between the permittivity and the amount of introduced impurity.

Keywords: ceramics based on barium ferrite, microstructure, multiferroic, dielectric constant, magnetic hysteresis loops, dielectric hysteresis loops.

Mikhail A. Belyavsky – 3rd year postgraduate student, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Inna L. Kislova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University, ORCID: 0000-0003-3418-7929

Aleksey Yu. Karpenkov – Ph. D., Head of Condensed Matter Physics Department, Tver State University, ORCID: 0000-0001-8174-0964

Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Applied Physic Department, Tver State University, ORCID: 0000-0002-5517-2294

Ruslan F. Izmailov – 4th year student, Faculty of Physics and Technology, Tver State University

Evgeniya A. Pis'merova – 4th year student, Faculty of Physics and Technology, Tver State University

Alexander V. Solnyshkin – Professor of Condensed Matter Physics Department, Tver State University, ORCID: 0000-0002-4044-8761

Поступила в редакцию/received: 27.07.2026; после рецензирования/revised: 20.08.2026; принята/accepted: 22.08.2026.

1. Введение

Гексаферрит бария $BaFe_{12}O_{19}$ является одним из наиболее изученных представителей М-гексаферритов благодаря сочетанию высоких магнитных характеристик, химической стабильности и технологичности получения [1,2]. Благодаря совокупности магнитных, диэлектрических и структурных свойств материалы на его основе находят применение в постоянных магнитах, СВЧ-устройствах, поглотителях электромагнитного излучения и других функциональных керамических системах [1-4]. Одним из наиболее эффективных способов регулирования свойств $BaFe_{12}O_{19}$ является замещение ионов железа, позволяющее изменять параметры кристаллической структуры, микроструктуру и физические свойства материала [5-7]. Особый интерес представляет легирование висмутом,

поскольку ионы Bi^{3+} способны вызывать локальные структурные искажения, влиять на размеры зерен, электропроводность и механизмы поляризации керамики [6-9]. В ряде исследований показано, что введение висмута сопровождается изменением фазового состава, микроструктуры, а также магнитных и диэлектрических свойств гексаферрита бария [7-10]. Однако большинство опубликованных работ посвящено преимущественно магнитным свойствам Bi-содержащих гексаферритов, тогда как влияние примеси висмута на электрофизические характеристики и их связь с особенностями микроструктуры изучено фрагментарно [9, 10]. В связи с этим представляет интерес исследование закономерностей изменения микроструктуры, электропроводности и диэлектрических свойств керамики $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$ при различном содержании висмута.

Целью данного исследования является изучение микроструктуры, физических и диэлектрических свойств керамики $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$ с различным содержанием висмута.

2. Образцы и методы исследования

Все образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии твердофазного синтеза из карбоната и оксидов $BaCO_3$, Bi_2O_3, Fe_2O_3 соответственно. Спекание проводилось при температуре 1100°C. Были получены составы $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$ с содержанием висмута x = 0,2; 0,6; 1,0. Для проведения сравнительного анализа свойств исследуемых материалов по той же технологии были изготовлены образцы керамики чистого феррита висмута $BiFeO_3$, который, как известно, обладает сегнетоэлектрическими свойствами [11]. Все образцы представляли собой круглые пластины толщиной от 1,0 до 2,0 мм и диаметром от 5 до 10 мм. Установлено, что плотность образцов $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$ возрастает с увеличением содержания висмута (см. данные Таблицы 1). Это говорит об улучшении спекаемости и уплотнении керамики данных составов.

Таблица.1. Плотность и электропроводность исследуемых образцов.

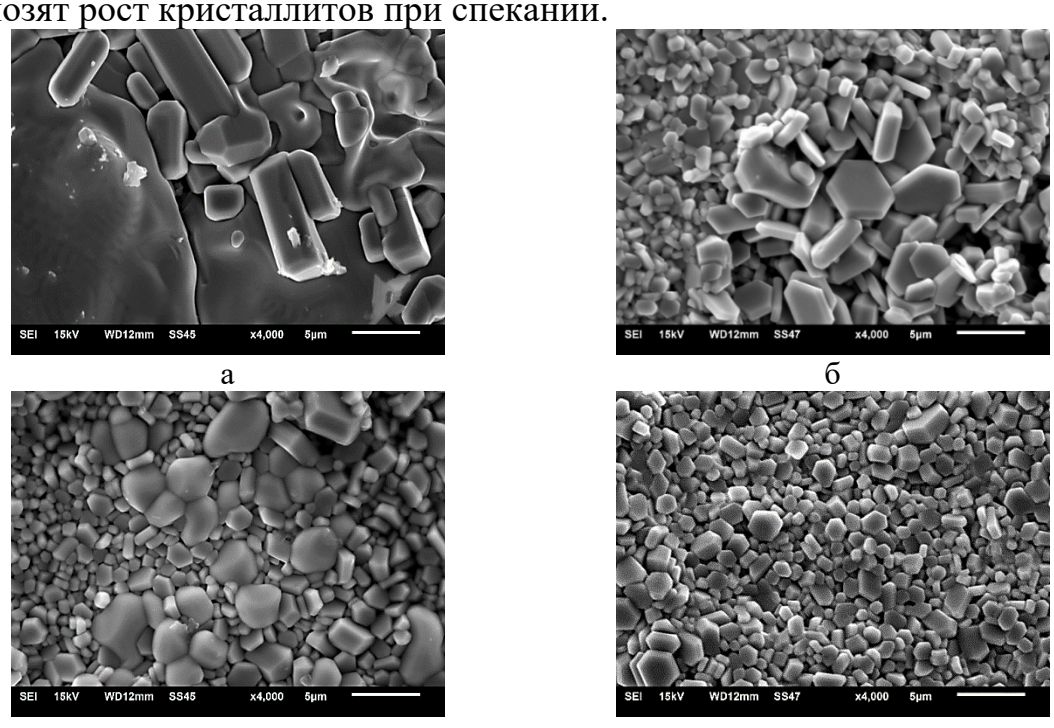
Состав	Плотность, кг/м^3	Удельная электропроводность, (Ом·м)$^{-1}$
$BiFeO_3$	6000	$9\cdot10^{-6}$
$BaBi_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$	4300	$15\cdot10^{-9}$
$BaBi_{0,6}Fe_{11,4}O_{19}$	4600	$7\cdot10^{-9}$
$BaBiFe_{11}O_{19}$	4900	$6\cdot10^{-9}$

Исследование электрофизических свойств, а именно дисперсии диэлектрической проницаемости и электропроводности по постоянному току (см. данные Таблицы 1), выполнены с использованием измерителей иммитанса Е7-30 и Е7-20.

Исследование микроструктуры образцов керамики проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6610LV в режимах вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ. Элементный химический анализ проведен с помощью аналитической приставки к РЭМ системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy 350.

3. Экспериментальная часть и описание результатов

На рис. 1 представлена микроструктура исследуемых материалов. Видно, что с увеличением содержания висмута размер зерна значительно уменьшается. Это обусловлено уменьшением фракции крупных кристаллитов в образцах с содержанием висмута $x \geq 0{,}6$. В керамике с максимальным содержанием висмута крупнозерновые фракции практически не наблюдались. Это можно объяснить тем, что ионы висмута, имея больший ионный радиус по сравнению с ионами основной матрицы, тормозят рост кристаллитов при спекании.



а б в г

Рис.1. РЭМ-изображение зернистой структуры поверхностей образцов $BiFeO_3$ (а), $BaBi_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ (б), $BaBi_{0,6}Fe_{11,4}O_{19}$ (в), $BaBiFe_{11}O_{19}$ (г). Масштабная метка 5 мкм.

Уменьшение размера зерна коррелирует с ростом плотности в образцах с $x > 0{,}2$. В Таблице 2 представлено сравнение расчетного и реального элементного состава образцов. Для всех исследуемых керамик, кроме образца с $x = 0{,}6$ состав является близким к стехиометрическому. Полученные результаты подтверждают успешное формирование композитов на основе феррита бария и оксида висмута. При этом

наблюдаются небольшие отклонения по содержанию кислорода, что характерно для керамических материалов, полученных методом твердофазного синтеза.

Таблица 2. Вхождение модификатора (Bi) в образцы феррита $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$.

Керамика		Химический элемент, ат. %			
		Ba	*Bi*	*Fe*	*O*
$BiFeO_3$	Среднее в эксперименте	0,0	21,4	13,9	64,7
	Расчет по химической формуле	0,0	20,0	20,0	60,0
$BaBi_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$	Среднее в эксперименте	3,1	0,4	34,5	62,2
	Расчет по химической формуле	3,1	0,6	36,9	59,4
$BaBi_{0,6}Fe_{11,4}O_{19}$	Среднее в эксперименте	7,9	0,6	18	63,6
	Расчет по химической формуле	3,1	1,9	35,6	59,4
$BaBiFe_{11}O_{19}$	Среднее в эксперименте	8,7	3,0	30,3	61,3
	Расчет по химической формуле	3,1	3,1	34,3	59,4

В работе также были получены вольт-амперные характеристики, по которым проводился расчет удельной электропроводности (см. данные Таблицы 1). Обнаружено, что проводимость снижается с увеличением содержания висмута. Это можно связать с тем, что висмут создает случайный потенциальный рельеф за счет искажения кристаллической решетки и изменения заселенности соседних позиций, что затрудняет движение носителей заряда.

Используя модель прыжковой проводимости в неупорядоченных системах [12], мы оценили величину энергии активации электронов. Она составила порядка 0,1-0,2 эВ, что подтверждает, что введение висмута создаёт флуктуации потенциальной энергии, служащие ловушками для электронов, которые находятся вблизи зоны проводимости.

На рис. 2 представлены дисперсионные характеристики диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$. Во всех образцах наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости релаксационного типа. На низких частотах измерительного поля значения $tg\delta$ являются наибольшими из-за повышенной проводимости в данном частотном диапазоне. Следует отметить, что зависимости значений ε и $tg\delta$ от содержания висмута не наблюдалось (см. рис. 2 а, б).

После воздействия постоянным и переменным электрическими полями дисперсионная картина практически не поменялась. Однако, после воздействия магнитным полем наблюдалась устойчивая закономерность по значениям ε и $tg\delta$, а именно: их значения увеличиваются с ростом содержания висмута, чего не наблюдалось ранее (см. рис. 2 в, г).

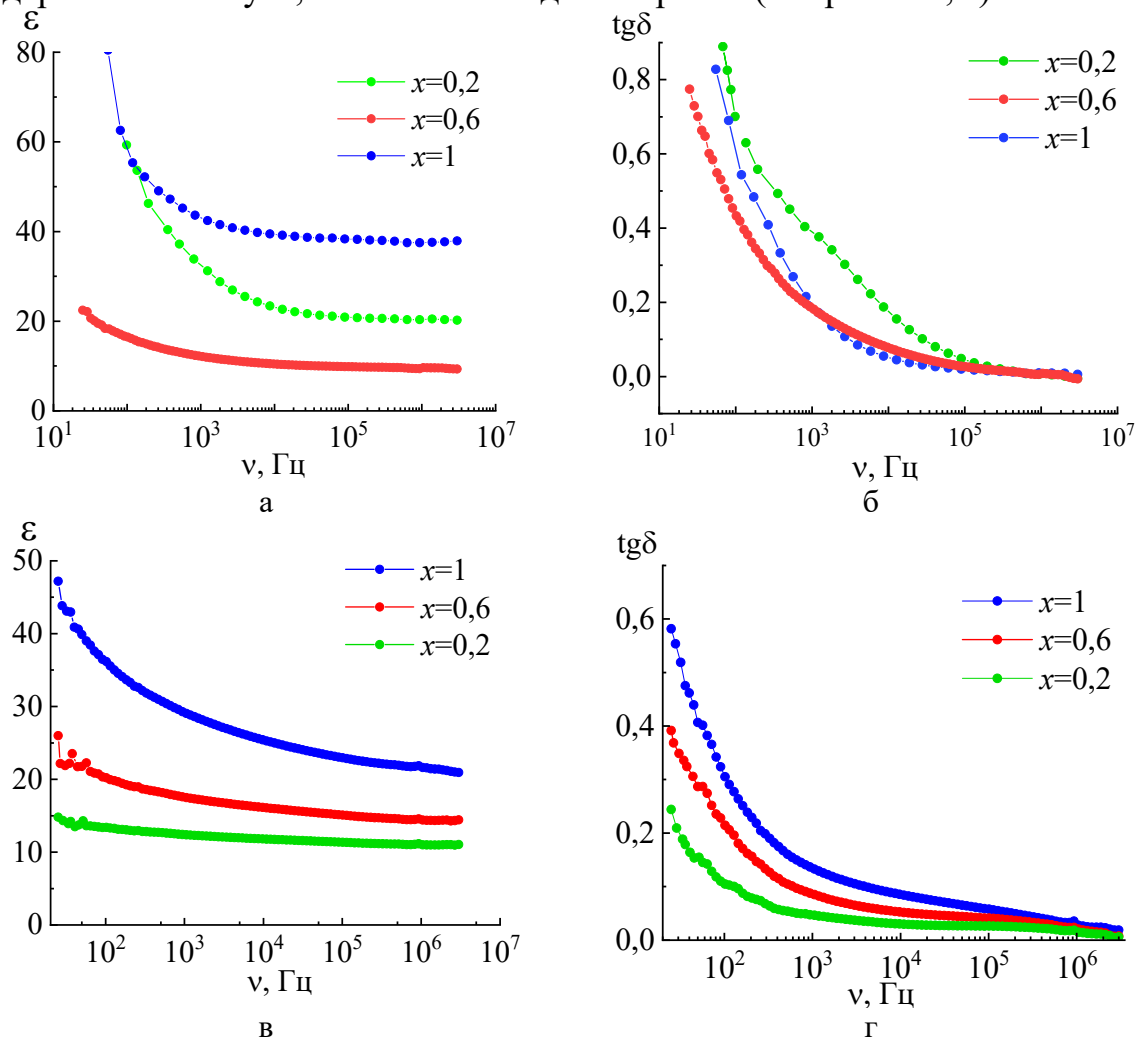


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$ с различным содержанием модификатора Bi до воздействия магнитным полем (а, б) и после его воздействия (в, г).

Это может быть объяснено тем, что магнитное поле упорядочивает не только спиновую систему, но и перераспределяет пространственный заряд на границах зёрен – так называемую поляризацию Максвелла–Вагнера [13]. Это свидетельствует о наличии магнито-диэлектрической связи, что подтверждает мультиферроидную природу исследуемых материалов. Подобный механизм формирования диэлектрического отклика характерен для электрически неоднородных поликристаллических керамик, в которых определяющую роль играют межзеренная поляризация Максвелла-Вагнера и магнитосопртивление [3, 4]. Отметим также, что величина «потерь» после

воздействия магнитным полем на низких частотах уменьшается во всех образцах примерно на 30%.

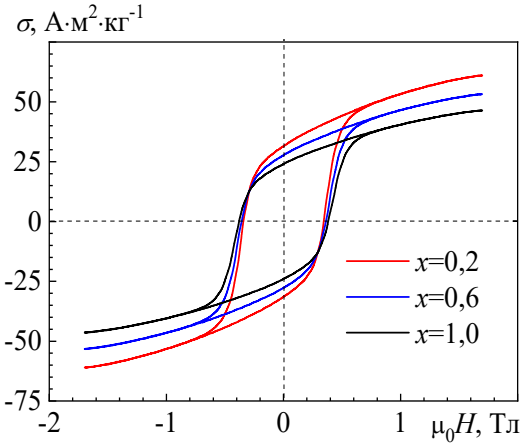


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса образцов $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$ с различным содержанием модификатора Bi, измеренные при комнатной температуре (T = 21°C).

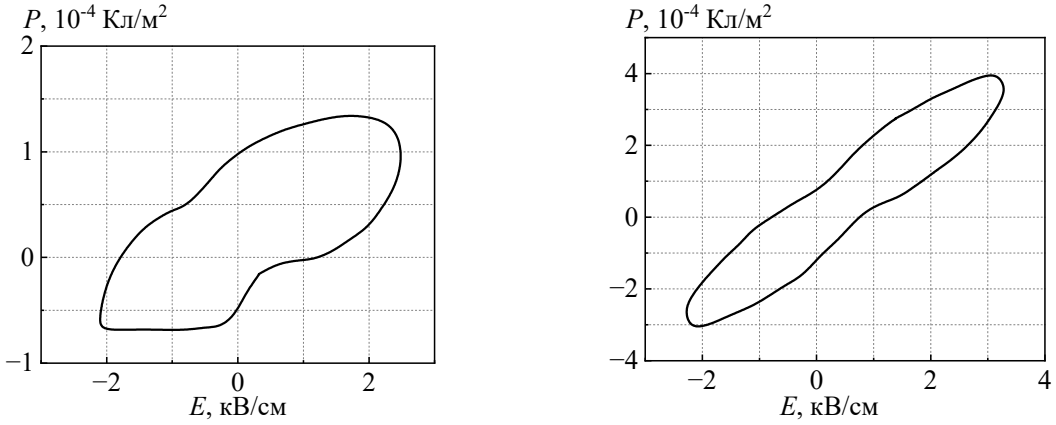


Рис. 4. Частные петли диэлектрического гистерезиса: а – $BaBi_{0,6}Fe_{11,4}O_{19}$, б $BaBiFe_{11}O_{19}$, измеренные при комнатной температуре.

Следующим этапом работы было исследование процессов перемагничивания во внешнем магнитном поле и процессов переключения в переменном электрическом поле. Исследования процессов перемагничивания были выполнены индукционном методом на установке вибрационного магнитометра. Время действия магнитного поля составляло 10 минут. На рис. 3 представлены полные петли магнитного гистерезиса для всех легируемых составов. Увеличение концентрации висмута в образцах, как и предполагалось, вызывает падение остаточной намагниченности при одновременном небольшом увеличении коэрцитивной силы, обусловленном уменьшением зерна.

В образцах с содержанием висмута $x = 0,6$ и $x = 1,0$ нам удалось зафиксировать лишь частные петли диэлектрического гистерезиса (см. рис. 4). При увеличении внешнего переменного поля происходил пробой образцов, вследствие чего не удалось получить насыщенные петли

диэлектрического гистерезиса, по которым можно было бы определить величины переключаемой поляризации и коэрцитивного поля. В образце $BaBi_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ петли гистерезиса получить не удалось из-за больших токов утечки. Однако наличие диэлектрического гистерезиса в составах $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$ с $x > 0{,}2$ доказывает тот факт, что легирование висмутом индуцирует сегнетоэлектрическое упорядочение в феррите бария.

4. Заключение

В результате проведенных исследований было изучено влияние примеси висмута на структуру и электрофизические свойства керамики на основе феррита бария. Установлено, что увеличение содержания висмута в керамике $BaBi_xFe_{12-x}O_{19}$ приводит к уменьшению размера зерна и увеличению плотности образцов. Введение оксида висмута в состав феррита бария приводит к заметному уменьшению проводимости образцов за счет изменения потенциального рельефа для носителей заряда. Данный факт позволяет фиксировать частные петли диэлектрического гистерезиса в образцах с $x > 0{,}2$. Обнаружено, что в результате воздействия внешнего магнитного поля устанавливается четкая закономерность в зависимости диэлектрической проницаемости от содержания висмута. Это свидетельствует о том, что магнитное поле изменяет распределение объемного заряда на межзеренных границах, так называемую межслоевую Максвелл-Вагнеровскую поляризацию, что является признаком наличия магнитодиэлектрической связи в данных материалах.

Работа выполнена с использованием оборудования научно-исследовательских лабораторий электронной микроскопии и магнитных материалов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Библиографический список:

1. **Pullar, R.C.** Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / R.C. Pullar // *Progress in Materials Science*. – 2012. – V. 57. – I. 7. – P. 1191-1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
2. **Harris, V.G.** Modern microwave ferrites / V.G. Harris // IEEE Transactions on Magnetics. – 2012. – V. 48. – I. 3. – P. 1075-1104. DOI: 10.1109/TMAG.2011.2180732.
3. **Turik, A.V.** Magnetodielectric effect and magnetoelectricity in multiferroics and heterogeneous systems: modeling and experiment / A.V. Turik, A.V. Pavlenko // Ferroelectrics. – 2013. – V. 444. – I. 1. – P. 53-59. DOI: 10.1080/00150193.2013.786308.
4. **Pavlenko, A.V.** The magnetodielectric effect in $Bi_{1/2}La_{1/2}MnO_3$ ceramics / A.V. Pavlenko, A.V. Turik, L.A. Reznichenko et al. // Technical Physics Letters. – 2013. – V. 39. – I. 1. – P. 78-80. DOI: 10.1134/S1063785013010215.
5. **Ram, S.** Magnetic and electrical properties of Bi_2O_3 modified $BaFe_{12}O_{19}$ hexagonal ferrite / S. Ram, H. Krishnan, K.N. Rai, K.A. Narayan // Japanese Journal of Applied Physics. – 1989. – V. 28. – I. 4R. – P. 604-608. DOI: 10.1143/JJAP.28.604.
6. **Pal, M.** Magnetic properties of Ba hexaferrites doped with bismuth oxide / M. Pal, P. Brahma, D. Chakravorty, D.C. Agrawal // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1995. – V. 147. – I. 1-2. – P. 208-212. DOI: 10.1016/0304-8853(95)00061-5.

7. **Ghasemi, A.** Cation distribution in bismuth-doped M-type barium hexaferrite / A. Ghasemi, A. Hossienpour, A. Morisako, A. Saatchi // Materials Research Bulletin. – 2000. – V. 35. – I. 11. – P. 847-859. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00382-2.
8. **Sehar, F.** Co-existence of ferroelectric and ferromagnetic properties of Bi^{3+} substituted M-type barium hexaferrites / F. Sehar, S. Anjum, Z. Mustafa, S. Atiq // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2020. – V. 33. – I. 7. – P. 2073-2086. DOI: 10.1007/s10948-020-05452-y.
9. **Yao, Y.** Correlation of the chemical composition, phase content, structural characteristics and magnetic properties of the Bi-substituted M-type hexaferrites / Y. Yao, I.A. Hrekau, D.I. Tishkevich et al. // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – I. 22. – Part B. – P. 37009-37016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.09.033.
10. **Duglet, R.** Investigation on microwave absorption properties of bismuth ions doped barium hexaferrites / R. Duglet, A. Chauhan, D. Sharma et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2024. – V. 35. – Art. № 654. – 33 p. DOI: 10.1007/s10854-024-12418-6.
11. **Catalan, G.** Advances in magnetoelectric multiferroics / G. Catalan, J.F. Scott // Advanced Materials. – 2009. – V. 21. – I. 24. – P. 2463-2485. DOI: 10.1002/adma.200802849.
12. **Mott, N.F.** Electronic properties of non-crystalline materials / N.F. Mott, E.A. Davis; 2nd ed. – Oxford: Clarendon Press, 1979. – 604 p.
13. **Поплавко, Ю.М.** Физика активных диэлектриков: учебное пособие / Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский; под ред. В.П. Сахненко. – Ростов н/Д: Изд-во Южного федерального университета, 2009. – 480 с.

References:

1. Pullar R.C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 2012, vol. 57, issue 7, pp. 1191-1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
2. Harris V.G. Modern microwave ferrites, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2012, vol. 48, issue 3, pp. 1075-1104. DOI: 10.1109/TMAG.2011.2180732.
3. Turik A.V., Pavlenko A.V. Magnetodielectric effect and magnetoelectricity in multiferroics and heterogeneous systems: modeling and experiment, *Ferroelectrics*, 2013, vol. 444, issue 1, pp. 53-59. DOI: 10.1080/00150193.2013.786308.
4. Pavlenko A.V., Turik A.V., Reznichenko L.A. et al. The magnetodielectric effect in $Bi_{1/2}La_{1/2}MnO_3$ ceramics, *Technical Physics Letters*, 2013, vol. 39, issue 1, pp. 78-80. DOI: 10.1134/S1063785013010215.
5. Ram S., Krishnan H., Rai K.N., Narayan K.A. Magnetic and electrical properties of Bi_2O_3 modified $BaFe_{12}O_{19}$ hexagonal ferrite, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1989, vol. 28, issue 4R, pp. 604-608. DOI: 10.1143/JJAP.28.604.
6. Pal M., Brahma P., Chakravorty D., Agrawal D.C. Magnetic properties of Ba hexaferrites doped with bismuth oxide, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995, vol. 147, issues 1-2, pp. 208-212. DOI: 10.1016/0304-8853(95)00061-5.
7. Ghasemi A., Hossienpour A., Morisako A., Saatch A. Cation distribution in bismuth-doped M-type barium hexaferrite, *Materials Research Bulletin*, 2000, vol. 35, issue 11, pp. 847-859. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00382-2.
8. Sehar F., Anjum S., Mustafa Z., Atiq S. Co-existence of ferroelectric and ferromagnetic properties of Bi^{3+} substituted M-type barium hexaferrites, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2020, vol. 33, issue 7, pp. 2073-2086. DOI: 10.1007/s10948-020-05452-y.
9. Yao Y., Hrekau I.A., Tishkevich D.I. et al. Correlation of the chemical composition, phase content, structural characteristics and magnetic properties of the Bi-substituted M-type hexaferrites, *Ceramics International*, 2023, vol. 49, issue 22, part B, pp. 37009-37016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.09.033.
10. Duglet R., Chauhan A., Sharma D. et al. Investigation on microwave absorption properties of bismuth ions doped barium hexaferrites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2024, vol. 35, issue 9, art. no. 654, 33 p. DOI: 10.1007/s10854-024-12418-6.
11. Catalan G., Scott J.F. Advances in magnetoelectric multiferroics, *Advanced Materials*, 2009, vol. 21, issue 24, pp. 2463-2485. DOI: 10.1002/adma.200802849.
12. Mott, N.F., Davis, E.A. *Electronic properties of non-crystalline materials,* 2nd ed. Oxford, Clarendon Press, 1979, 604 p.
13. Poplavko Yu.M., Pereverzeva L.P., Raevskii I.P. *Fizika aktivnykh dielektrikov: uchebnoe posobie* [Physics of Active Dielectrics: Textbook], ed. by V.P. Sakhnenko. Rostov-on-Don, Southern Federal University Publ., 2009, 480 p.