

УДК 537.622.4:537.311.322

РОЛЬ ЗАМЕЩЕНИЙ МАРГАНЦЕМ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ИЗМЕНЕНИИ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНИТОЭЛЕКТРИКОВ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15)

© 2023 г. Т. Н. Тарасенко¹*, В. И. Михайлов¹, З. Ф. Кравченко¹, В. В. Бурховецкий¹,
А. И. Изотов¹, Ю. А. Легенький², А. М. Живулько³, К. И. Янушкевич³, С. С. Аплеснин⁴

¹Государственное бюджетное учреждение

“Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина”, Донецк, Россия

²Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

“Донецкий национальный университет”, Донецк, Россия

³Государственное научно-производственное объединение

“Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“Сибирский государственный университет науки и технологий имени М.Ф. Решетнева”, Красноярск, Россия

*E-mail: t.n.tarasenko@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Образцы системы твердых растворов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15) являются ферромагнетиками и полупроводниками. Увеличение x приводит к уменьшению температуры Кюри ($T_C = 605$ К для $x = 0.05$ и 550 К для $x = 0.15$) и росту диэлектрической проницаемости ϵ при комнатной температуре. Уменьшение значения удельной намагниченности с увеличением x связано с перераспределением объемов ферромагнитной и антиферромагнитной фаз.

DOI: 10.31857/S0367676522700727, EDN: HGNMYZ

ВВЕДЕНИЕ

Феррит висмута BiFeO_3 (BFO), благодаря достаточно высоким температурам сегнетоэлектрического ($T_C = 1083$ К) и магнитного ($T_N = 643$ К) упорядочений, представляет практический интерес при разработке магнитооптических материалов. Наличие пространственно модулированной спиновой структуры (период циклоиды 62 нм) в BFO не позволяет реализовать в устройствах микроэлектроники линейный магнитоэлектрический эффект и спонтанную намагниченность [1, 2].

Сегнетоэлектрические свойства BFO, также как и для мультиферроика BiMnO_3 [3], определяются наличием изолированной пары (“lone pair”) $6s^2$ -электронов на внешней электронной оболочке ионов Bi^{3+} , занимающих А-узлы перовскитной ячейки ABO_3 . Такая стереохимически активная пара $6s^2$ -электронов ответственна за смещение иона Bi^{3+} вдоль $\langle 111 \rangle$ оси перовскита, что приводит к изменению расстояний между ионом висмута и ионами кислорода и исчезновению центра симметрии. При этом катионы Fe^{3+} и Bi^{3+} расположены в ячейке таким образом, что создаются

условия для возникновения спонтанной поляризации [4].

Деформация кристаллической структуры BiMnO_3 обусловлена поляризацией ионов Bi^{3+} и эффектом Яна–Теллера [5].

Твердые растворы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiMnO}_3$ в диапазоне малых замещений железа марганцем могут представлять практический интерес, поскольку манганит висмута BiMnO_3 также является мультиферроиком, но в отличие от феррита висмута, манганит висмута – ферромагнетик с температурой ферромагнитного (ФМ) упорядочения $T_C = 100$ К, при этом температура его ферроэлектрического упорядочения составляет $\sim 750\text{--}780$ К [3, 5–7].

В пленках феррита висмута, легированного марганцем, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.0 < x < 0.15$), обнаружен фотоиндуцированный диодный эффект в ближней инфракрасной и фиолетовой областях спектра в широкой области температур [8]. Если в обычном диоде p - n переход определен химически, и его направление задано, то в этом случае направление перехода можно менять потоком света и создавать приборы для оптоэлектроники.

Нами исследованы кристаллическая структура и магнитные свойства наноразмерных (90–100 нм) порошков и пленок BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ [7]. Предложен метод низкотемпературного синтеза поликристаллических порошков этих соединений методом совместного осаждения гидроокисей. Установлено, что кристаллическая структура обоих соединений относится к моноклинной сингонии, пространственная группа $C2$. Для усиления проявления структурных и магнитных характеристик проведено компактирование порошкообразных BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ в условиях высоких давлений ($P \sim 4$ ГПа) и температур ($T \sim 750^\circ\text{C}$). В результате структурные рефлексы нецентросимметричной пространственной группы $C2$ полностью проявились, а удельная намагниченность BiMnO_3 возросла \sim в 2.5 раза. Показано, что температура ферромагнитного упорядочения BiMnO_3 как до, так и после воздействия высоких давлений $T_C \approx 100$ К.

На основе результатов работы [9] установлено, что ионы Mn^{3+} в соединениях ВФО могут занимать позиции Fe^{3+} . Магнитоактивные ионы Mn^{3+} , внедренные в В-позиции перовскитной структуры ABO_3 , вместо ионов Fe^{3+} , создают дополнительные локальные искажения кислородных октаэдров, характерные для BiMnO_3 .

В [10] методом спектроскопии комбинационного рассеяния в тонких пленках ВФО, легированных ионами Mn^{3+} , показано, что вследствие эффекта Яна–Теллера деформация октаэдров $(\text{Mn/Fe})^{3+}\text{O}_6$ проявлялась орторомбическим искажением структуры. При изучении индуцированных марганцем деформаций в тонких пленках ВФО [11] с увеличением содержания Mn^{3+} наблюдалось проявление тетрагональной фазы. Полученные результаты объясняются локальным понижением симметрии и локально индуцированной деформацией окружения Fe^{3+} , т.е., октаэдра $(\text{Mn/Fe})^{3+}\text{O}_6$.

Методом твердофазного синтеза можно получать составы ВФО с размером кристаллитов порядка нескольких микронов, что в десятки раз превосходит период циклоиды (62 нм). Поэтому в однофазных образцах ВФО должна сохраняться циклоидная структура и будет отсутствовать линейный магнитоэлектрический эффект [12, 13].

Очевидно, что магнитные свойства твердых растворов замещения $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiMnO}_3$ определяются ионами Fe^{3+} и Mn^{3+} . При равенстве их ионных радиусов [9] ион Mn^{3+} имеет на один $3d$ -электрон меньше, чем ион Fe^{3+} . Четыре $3d$ -электрона иона Mn^{3+} должны приводить к ян–теллеровской деформации окружающего его кислородного октаэдра [14]. В работе [15] методами исследования тонкой структуры спектров по-

глощения рентгеновских лучей и дифференциального термического анализа показано, что замещение в ВФО ионов Fe^{3+} ионами Mn^{3+} приводит к уменьшению длины связи $\text{Bi}-\text{O}$ и ян–теллеровской деформации октаэдров Fe/MnO_6 . При малых замещениях ионов железа Fe^{3+} на ионы марганца Mn^{3+} в ВФО наблюдается увеличение намагниченности насыщения, достигающее максимального значения при $x = 0.03$. Дальнейшее увеличение концентрации x приводит к уменьшению намагниченности до величин, характерных для ВФО. Исследования локальной структуры $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ свидетельствуют о сосуществовании двух кристаллографических фаз $R3c$ и $Pbnm$ в диапазоне концентраций замещений $0.03 < x < 0.2$ [15].

Установлено, что увеличение удельной намагниченности $M(x)$ обусловлено усилением ян–теллеровских искажений при замещении Fe^{3+} на Mn^{3+} до концентрации $x = 0.03$ [15]. Сосуществование двух кристаллографических фаз $R3c$ и $Pbnm$ имеет место в составах $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ в диапазоне концентраций $0.03 \leq x \leq 0.2$, каждая из них имеет свое значение намагниченности насыщения M_r , при этом $M_r(R3c) > M_r(Pbnm)$ [15]. С увеличением содержания марганца происходит перераспределение объемов этих фаз: $V(R3c)$ уменьшается, а $V(Pbnm)$ увеличивается. В итоге суммарный магнитный момент при некоторой концентрации Mn^{3+} достигает максимума, а при дальнейшем увеличении концентрации x уменьшается.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение удельной намагниченности составов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15) σ проводилось пьезомоторным методом в режимах нагрева и охлаждения образцов в интервале температур $100 \leq T \leq 850$ К во внешнем магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Тл. Измерения электросопротивления и диэлектрических параметров выполнены на образцах в виде дисков диаметром 8 мм и толщиной 1 ± 0.001 мм с посеребренными торцами. Электросопротивление измерялось прибором ШЦ-300 в интервале температур $300 \leq T \leq 523$ К. Диэлектрические свойства образцов изучены в конденсаторной ячейке с обкладками в виде дисков $\varnothing 8$ мм с помощью LCR-метров E7-8 (частота 1 кГц) и E7-12 (1 МГц).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты рентгеноструктурного исследования и анализ микроструктуры полученных образцов приведены в [16]. Образцы синтезированы золь–гель методом. В работе [16] мы не наблюдали наличие второй кристаллографической фазы в

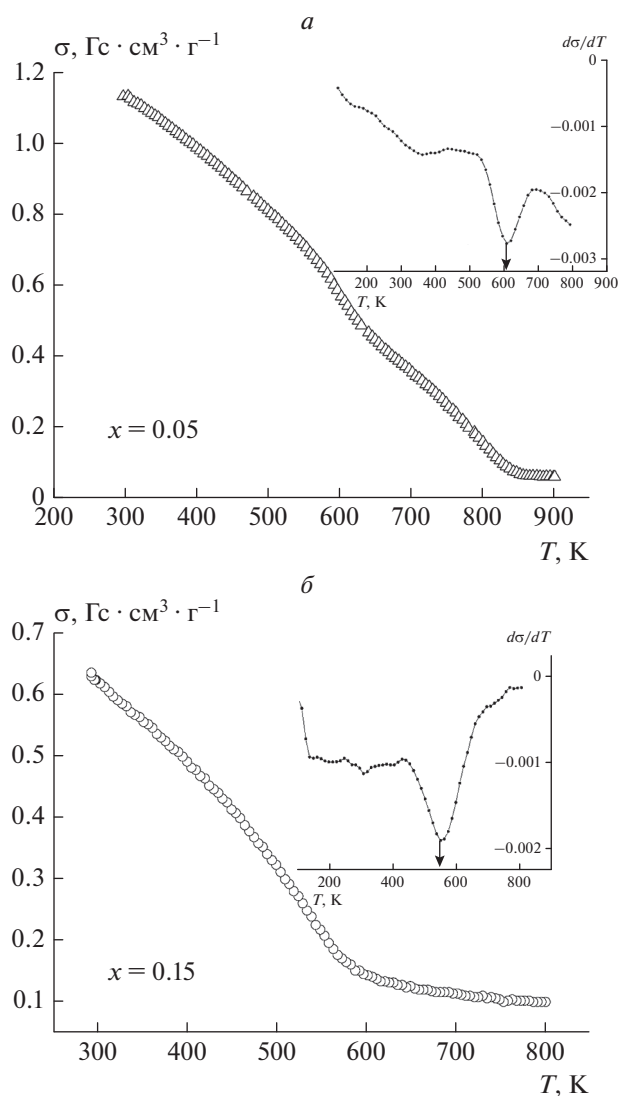


Рис. 1. Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma(T)$ образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: $x = 0.05$ (а) и 0.15 (б). На вставках: температурные зависимости $d\sigma/dT(T)$.

образцах $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15), а только лишь уменьшение ромбоэдрических искажений с увеличением концентрации марганца от 0.05 до 0.15 . Можно предположить, что фаза перовскита, типа $Pbnm$, присутствует в $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, поскольку метод рентгенодифракционного анализа дает усредненную картину, а методом комбинационного рассеяния света наши образцы не исследовались.

Для усиления проявления магнитных свойств полученные порошки (размер частиц ~ 40 нм) спрессованы и отожжены при $T = 850^\circ\text{C}$. Установлено, что все составы имеют ромбоэдрически искаженную структуру перовскита $R3c$. Рентгеновские дифрактограммы свидетельствуют о наличии нескольких рефлексов малой ин-

тенсивности примесных фаз (5–7% от основной фазы), которые обычно сопутствуют синтезу ВФО. Процентное содержание этих фаз уменьшается с увеличением содержания марганца. Результаты изучения морфологии поверхности излома образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15) выявили зависимость среднего размера гранул $d_{\text{ср}}$ от x : с ростом x $d_{\text{ср}}$ уменьшается от ≈ 491 нм (для $x = 0$) до ≈ 218 нм (для $x = 0.15$).

На рис. 1а и 1б представлены температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma(T)$ составов $x = 0.05$ и $x = 0.15$. Предполагается, что существует вклад в намагниченность от примесных фаз. Полученные зависимости $\sigma(T)$ характерны для ферромагнетиков. Намагниченность сложных соединений, содержащих помимо АФМ фазы и ФМ фазу, при низких температурах определяется намагниченностью ФМ фазы, величина которой уменьшается с повышением температуры. Температуру Кюри упорядочения ФМ фазы T_C определяют по наиболее резкому уменьшению удельной намагниченности с температурой, т.е. с помощью производной $d\sigma/dT$. На вставках к рис. 1а и 1б показано, что наиболее значительное уменьшение удельной намагниченности происходит при $T_C = 605$ К для $x = 0.05$ и при $T_C = 550$ К для $x = 0.15$. Увеличение содержания марганца приводит к уменьшению температуры Кюри.

В перовските $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ионы Mn^{3+} также, как и в BiMnO_3 , могут занимать три неэквивалентные позиции и иметь несколько сверхобменных связей $\text{Mn}-\text{O}-\text{Fe}$, которые, как и $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ -связи в BiMnO_3 , могут быть как ФМ, так и АФМ [3]. Преобладанием числа соответствующих связей и определяется тип результирующего магнитного упорядочения в $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

Уменьшение величины удельной намагниченности с ростом концентрации марганца косвенно свидетельствует о наличии второй фазы перовскита типа орторомбической $Pbnm$: при 300 К $\sigma(x = 0.05)$ составляет 1.12 Гс \cdot см³/г, а $\sigma(x = 0.15) = 0.63$ Гс \cdot см³/г.

Уменьшение величины удельной намагниченности с ростом x может свидетельствовать о перераспределении объемов ФМ и АФМ фаз: число ФМ сверхобменных связей $\text{Mn}-\text{O}-\text{Fe}$ уменьшается, а АФМ — увеличивается. С увеличением содержания марганца преобладающим становится АФМ упорядочение, как показано в [17]: Mn приводит к трансформации спиральной спиновой структуры ВФО в коллинеарную АФМ структуру со спином, направленным вдоль оси c .

Зависимость $R(T)$ для $x = 0.05$ (так же как и для $x = 0.15$) является типично полупроводниковой в температурном интервале $300 \leq T \leq 420$ К (рис. 2а, 2б). Соединение BiFeO_3 является диэлектриком во всем диапазоне температур. Оце-

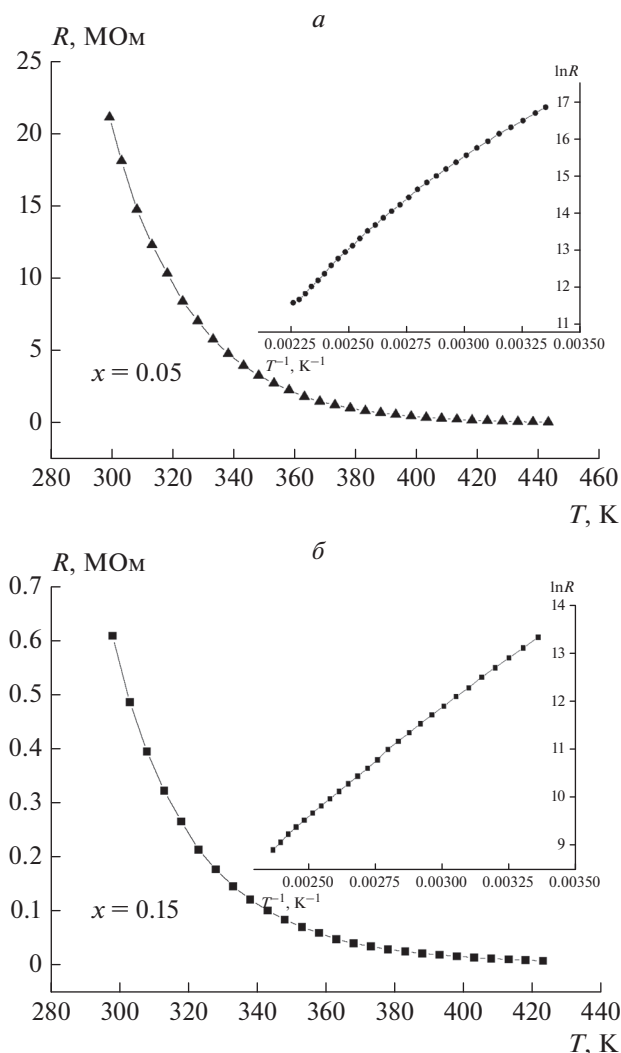


Рис. 2. Температурные зависимости электрического сопротивления $R(T)$ образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: $x = 0.05$ (а) и 0.15 (б). На вставках: зависимости $\ln R(T^{-1})$ для определения ширины запрещенной зоны.

на ширина запрещенной зоны с использованием зависимости

$$\Delta E = 2k \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2},$$

Таблица 1. Диэлектрические параметры образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

x	1 кГц (E7–8)			1 МГц (E7–12)		
	$\text{tg} \delta$	G , мкСм	$\epsilon \pm \Delta \epsilon$	$\text{tg} \delta$	G , мкСм	$\epsilon \pm \Delta \epsilon$
0	0.2	3.3	17.5 ± 0.5	0.019	1.97	11.8 ± 0.5
0.05	0.17	1.5	30.75 ± 0.5	0.022	3.15	20.4 ± 0.5
0.15	0.1	2.05	126.6 ± 1.0	0.025	3.37	24.1 ± 0.5

где $k = 8.617343 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$ – постоянная Больцмана. Установлено, что состав $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ имеет ширину запрещенной зоны $\Delta E = 1.03 \text{ эВ}$, а $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3 - \Delta E = 0.8 \text{ эВ}$. Диэлектрическая проницаемость ϵ определялась как отношение емкости ячейки с образцом C_x к емкости пустой ячейки C_{air} : $\epsilon_x = C_x/C_{air}$, $C_x = (\epsilon_x \epsilon_0 S)/d$, $C_{air} = (\epsilon_{air} \epsilon_0 S)/d$, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$, S – площадь обкладок и d – расстояние между обкладками [18]. Диэлектрические параметры образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15) представлены в табл. 1. С увеличением концентрации x наблюдается тенденция к увеличению диэлектрической проницаемости ϵ при комнатной температуре по сравнению с ϵ для ВFO. На частоте 1 кГц: $\epsilon \approx 31$ для $x = 0.05$, что в 1.8 раза больше, чем $\epsilon \approx 17.5$ для ВFO и $\epsilon \approx 127$ для $x = 0.15$, что в 7.2 раза больше, чем для ВFO. На частоте 1 МГц – значение диэлектрической проницаемости увеличивается по сравнению с ϵ для ВFO соответственно при $x = 0.05$ – в 1.7 раза, а при $x = 0.15$ – в 2.4 раза.

Полученные результаты подтверждаются данными работ [19–21], в которых было показано, что значение диэлектрической проницаемости ВFO может быть увеличено замещением железа марганцем как в тонких пленках [19], так и в объемных образцах $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ с размерами кристаллитов до нескольких сотен нанометров [20, 21]. Диэлектрические потери уменьшаются по мере увеличения концентрации марганца [19, 21]. С увеличением частоты и диэлектрическая проницаемость, и тангенс угла потерь уменьшаются [19, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены магнитные и диэлектрические характеристики составов твердых растворов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.05$ и 0.15), синтезированных золь-гель методом, имеющих ромбоэдрически искаженную структуру перовскита $R3c$ [16]. Замещение железа марганцем приводит к стабилизации структуры перовскита и уменьшению ромбоэдрических искажений.

Составы с $x = 0.05$ и 0.15 проявляют ферромагнитные свойства, увеличение содержания марганца приводит к понижению температуры Кюри: $T_C = 605 \text{ К}$ для $x = 0.05$ и 550 К для $x = 0.15$.

При равенстве ионных радиусов ион Mn^{3+} имеет на один $3d$ -электрон меньше, чем ион Fe^{3+} . Четыре $3d$ -электрона магнитоактивных ионов Mn^{3+} возмущают электронную структуру октаэдров Fe/MnO_6 . Вследствие замещения Fe^{3+} на Mn^{3+} возникают янтеллеровские искажения кислородных октаэдров Fe/MnO_6 . Изменение величины удельной намагниченности при $x = 0; 0.05$ и 0.15 может свидетельствовать о перераспределении содержания ФМ и АФМ фаз в составах: число ФМ связей $Mn-O-Fe$, соответственно, уменьшается, а АФМ — увеличивается.

Составы $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ при $x = 0.05$ и 0.15 являются полупроводниками. Определена ширина запрещенной зоны: $\Delta E = 1.03$ эВ при $x = 0.05$ и $\Delta E = 0.8$ эВ для $x = 0.15$. Установлено, что с увеличением концентрации x наблюдается тенденция изменения диэлектрической проницаемости ϵ при комнатной температуре в сторону увеличения по сравнению с ϵ для ВФО: на частоте 1 кГц для $x = 0.05$ — в 1.8 раза, а при $x = 0.15$ — в 7.2. На частоте 1 МГц — изменение диэлектрической проницаемости соответственно для $x = 0.05$ — в 1.7 раза, а при $x = 0.15$ — в 2.4 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fiebig M. // J. Phys. D. 2005. V. 38. No. 8. Art. No. R123.
2. Dos Santos M., Cheetham A.K., Atou T. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. Art. No. 064425.
3. Bucci J.D., Robertson B.K., James W.J. // J. Appl. Cryst. 1972. V. 5. P. 187.
4. Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. V. 186. № 6. С. 593; Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. // Phys. Usp. 2012. V. 55. No. 6. P. 557.
5. Atou T., Chiba H., Ohoyama K. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 145. No. 2. P. 639.
6. Dos Santos M., Parashar S., Raju A.R. et al. // Solid State Commun. 2002. V. 122. No. 1–2. P. 49.
7. Тарасенко Т.Н., Кравченко З.Ф., Каменев В.И. и др. // Физ. и техн. высоких давл. 2010. Т. 20. № 4. С. 70; Tarasenko T.N., Kravchenko Z.F., Kamenev V.I. et al. // Phys. High Press. Technol. 2010. V. 10. No. 4. P. 70.
8. Aplesnin S.S., Kretinin V.V., Masyugin A.N. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2019. V. 34. Art. No. 095007.
9. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751.
10. Kartopu G., Lahmar A., Habouti S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. Art. No. 151910.
11. Gupta S., Tovar M., Gupta V. // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 5997.
12. Ianculescu A., Gheorghiu F.P., Postolache P. et al. // J. Alloys Compounds. 2010. V. 504. No. 2. P. 420.
13. Shigematsu R., Asakura T., Yamamoto H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. Art. No. 192905.
14. Hill N.A., Filippetti A. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242. P. 976.
15. Chen L., Zheng L., He Y. et al. // J. Alloys Compounds. 2015. V. 633. P. 216.
16. Тарасенко Т.Н., Михайлов В.И., Кравченко З.Ф. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1307; Tarasenko T.N., Mikhaylov V.I., Kravchenko Z.F. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1113.
17. Sosnovska I., Schafer W., Kockelmann W. et al. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. Art. No. S1040.
18. Тарасенко Т.Н., Михайлов В.И., Каменев В.И. и др. // Матер. IV Междунар. науч. конф. “Донецкие чтения 2019”. Т. 1. Физ.-мат. и тех. науки. Ч. 2. (Донецк, 2019). С. 139.
19. Riaz S., Shah S.M.H., Akbar A. et al. // J. Sol.-Gel. Sci. Technol. 2015. V. 74. No. 2. P. 329.
20. Chandel S., Thakur P., Tomar M. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. No. 16. Art. No. 13750.
21. Sharma A.D., Hemanta H., Sharma H.B. // Ferroelectrics. 2017. V. 519. P. 187.

The role of manganese substitutions of iron cationes in changes of magnetic and electrical characteristics of $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ magnetoelectrics ($x = 0.05$ and 0.15)

T. N. Tarasenko^{a,*}, V. I. Mikhaylov^a, Z. F. Kravchenko^a, V. V. Burkhovetskiy^a, A. I. Izotov^a,
Yu. A. Legenkii^b, A. M. Zhyvulka^c, K. I. Yanushkevich^c, S. S. Aplesnin^d

^a Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia

^b Donetsk National University, Donetsk, 283001 Russia

^c Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences Belarus, Minsk, 220072 Belarus

^d Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660037 Russia

*e-mail: t.n.tarasenko@mail.ru

The samples of $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ solid solution system ($x = 0.05$ and 0.15) are ferromagnetics and semiconductors unlike $BiFeO_3$. Growth of x leads to a decrease in Curie temperature ($T_C = 605$ K for $x = 0.05$ and 550 K for $x = 0.15$) and growth of dielectric permittivity ϵ at room temperature. The decrease in the value of specific magnetization with increasing x is due to the redistribution of the volumes of ferromagnetic and antiferromagnetic phases.