

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МУЛЬТИФЕРРОИКА CuO

© 2015 А.А. Антонов, Ю.А. Шацкая, С.В. Барышников

Благовещенский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 10.03.2015

Исследованы диэлектрические свойства мультиферроика CuO методом нелинейной диэлектрической спектроскопии. Показано, что с увеличением температуры возрастает диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Зависимости $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ имеют незначительные аномалии при температуре перехода $T_{N2} = 230$ К. Максимальные значения второй и третьей гармоник приходятся на середину температурного интервала $[T_{N1}; T_{N2}]$.

Ключевые слова: мультиферроики, фазовые переходы, диэлектрическая проницаемость, метод нелинейной диэлектрической спектроскопии.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует значительный интерес к изучению свойств материалов, в которых в одной фазе одновременно сосуществуют хотя бы два из трех типов упорядочения: ферромагнитный, сегнетоэлектрический и сегнетоэластичный. Такие вещества называют мультиферроиками. Их свойствами можно управлять одновременным воздействием нескольких внешних полей, что может расширить возможности нелинейных систем и привести к возникновению новых свойств. Интерес к исследованию мультиферроиков связан с их возможным практическим применением. Например, в спинтронике или при разработке запоминающих устройств с множественными состояниями, в которых данные хранятся в виде электрической и магнитной поляризации [1-3].

Многие работы по мультиферроикам посвящены изучению классического магнитоэлектрического механизма, который обусловлен взаимодействием сегнетоэлектрического и магнитного параметров порядка [4, 5]. Кроме того, имеются публикации по исследованию механизма неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия [6], учет которого является важным при наличии магнитной неоднородности. Эти механизмы приводят к новым физическим эффектам в мультиферроиках. Например, появление несобственной поляризации [7-9], возможность электрического управления магнитными доменными границами

[10-12], поверхностный флексомагнитоэлектрический эффект [13-16] и др.

Известно, что одним из наиболее чувствительных методов исследования фазовых переходов в сегнетоэлектриках является метод нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС), суть которого заключается в генерации гармоник второго и более высоких порядков. Анализируя зависимость гармоник от температуры, можно определять тип фазового перехода, рассчитывать коэффициенты разложения Ландау-Гинзбурга, определять моменты появления и исчезновения спонтанной поляризации [17, 18]. Однако в настоящее время сведения о применении метода НДС для исследования мультиферроиков отсутствуют. В этой связи и возник наш интерес – оценить возможности этого метода для изучения свойств мультиферроиков.

В последние годы интересным объектом изучения среди мультиферроиков выступает CuO. Окись меди имеет магнитное упорядочение с температурами Низля $T_{N1} = 213$ К и $T_{N2} = 230$ К. При охлаждении ниже 230 К происходит переход из парамагнитной фазы в несоизмерную с геликоидальным антиферромагнитным упорядочением, которая устойчива примерно до $T_{N1} = 213$ К. При T_{N1} окись меди переходит в антиферромагнитное состояние с коллинеарным соразмерным упорядочением. В интервале температур между T_{N1} и T_{N2} CuO является сегнетоэлектриком [19].

Магнитные свойства CuO изучались в ряде работ [20-23], где было показано, что обменные взаимодействия вместе с геометрической фрустрацией приводят к неколлинеарному магнитному порядку, который нарушает инверсионную симметрию и приводит к полярным искажениям решетки. В [24] сообщалось о таких явлениях, как высокотемпературная сверхпроводимость и колоссальное магнитосопротивление в CuO.

*Антонов Антон Анатольевич, аспирант кафедры физики.
E-mail: pilgrim.a3@gmail.com*

*Шацкая Юлия Алексеевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры информатики.
E-mail: shack4@mail.ru*

*Барышников Сергей Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики.
E-mail: svbar2003@list.ru*

Исследование диэлектрических свойств проводилось в работе [25], где были измерены значение диэлектрической проницаемости по различным кристаллографическим осям, а также спонтанная поляризация и коэрцитивное поле. Наиболее интересный результат был получен в [26]: в наночастицах CuO (средний размер частиц – 5 нм), приготовленных методом механического измельчения, обнаружили гигантский отрицательный объемный коэффициент теплового расширения $\beta = -1.1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при температурах ниже T_{N2} . В области высоких температур поведение коэффициента β соответствовало зависимости $\beta(T)$, наблюдаемой для объемного материала. Авторы [26] предположили, что это явление связано с возникновением магнитного упорядочения и аномально большой магнитострикции.

В настоящей работе приводятся результаты исследования диэлектрических свойств мультиферроика CuO методом нелинейной диэлектрической спектроскопии.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оксид меди имеет моноклинную кристаллическую структуру (пространственная группа $C2/c$). Параметры ячейки при комнатной температуре: $a = 4.6837 \text{ \AA}$, $b = 3.4226 \text{ \AA}$, $c = 5.1288 \text{ \AA}$ и $\beta = 99.54^\circ$. Каждый атом меди находится в центре симметрии и окружен четырьмя атомами кислорода, в результате чего формируется плоскость CuO_4 . В интервале между T_{N1} и T_{N2} спонтанная поляризация P_s направлена вдоль кристаллографической оси b [19]. Величина P_s , оцененная по различным методикам, составляет порядка $10^{-2} \text{ мкКл/см}^2$, что сопоставимо с наиболее известными индуцированными мультиферроиками. В работе [27 и ссылки к ней] были исследованы электронный и ионный вклады в спонтанную поляризацию CuO и показано, что электронный вклад в поляризацию оценивается как $P_e \sim 0.02 \text{ мкКл/см}^2$, а вклад решетки составляет $P_l \sim 0.005 \text{ мкКл/см}^2$. Как было обнаружено в [25], знак P_s может быть переключен электрическим полем E , а коэрцитивное поле E_c при температуре 220 К составляет около 550 В/см.

В эксперименте использовались поликристаллические образцы CuO, которые прессовались из соответствующего порошка при давлении 6000–7000 кг/см², после чего спекались при температуре 1250 °С. Образцы имели форму таблеток диаметром 12 мм и толщиной 1–2 мм. В качестве электродов использовалась индий-галлиевая эвтектика.

Для измерения линейных диэлектрических свойств применялся цифровой измеритель иммитанса E7-25 с частотным диапазоном от 25 Гц до 1 МГц и с возможностью подачи смещающего напряжения до 60 В. Измерения проводились в

режиме непрерывного охлаждения и нагрева в диапазоне от 80 до 300 К со скоростью 1 К/мин. Амплитуда измерительного напряжения составляла 0.7 В. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости не превышала 5 %. Для измерения температуры использовался медный термометр-сопротивление ($R = 100 \text{ Ом}$), при этом точность определения температуры составляла около 0.2 К.

Установка для исследования нелинейных диэлектрических свойств включала в себя генератор синусоидальных колебаний с рабочей частотой 2 КГц. Напряженность поля могла изменяться от 0.2 до 100 В/см. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab. В процессе эксперимента регистрировались амплитуды второй и третьей гармоник, а также основной сигнал. Более подробно методика нелинейных измерений описана в работе [28].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ для CuO. Как показали исследования, для этого образца характерны возрастание ϵ' и $\text{tg}\delta$ с увеличением температуры и незначительные аномалии при температуре перехода $T_{N2} = 230 \text{ К}$.

На рис. 2 представлены температурные зависимости второй $U_{2\omega}(T)$ и третьей $U_{3\omega}(T)$ гармоник тока. Из графиков следует, что максимальные значения обеих гармоник приходятся на середину температурного интервала $[T_{N1}; T_{N2}]$, при этом $U_{2\omega} \approx 0.08 \text{ мВ}$, а $U_{3\omega} \approx 0.03 \text{ мВ}$. Напряженность поля основного сигнала составляла 5 В/см.

На рис. 3 приведены результаты исследования полевой зависимости коэффициентов второй $\gamma_{2\omega} = U_{2\omega}/U_\omega$ и третьей $\gamma_{3\omega} = U_{3\omega}/U_\omega$ гармоник для образцов CuO при температуре 220 К. Исследования показали, что $\gamma_{2\omega}$ возрастает до $E \approx 25 \text{ В/см}$, а после с увеличением E $\gamma_{2\omega}$ плавно уменьшается. Зависимость $\gamma_{3\omega}(E)$ имеет более размытый характер, чем $\gamma_{2\omega}(E)$. При этом $\gamma_{3\omega}$ растет до значений $E \gg 80 \text{ В/см}$, а далее с увеличением E $\gamma_{3\omega}$ постепенно падает.

Таким образом, основные результаты эксперимента сводятся к следующему. В сегнетоэлектрической фазе коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ того же порядка, что и у классических сегнетоэлектриков, несмотря на то, что CuO имеет малые значения спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости. Кроме того, для CuO коэффициент второй

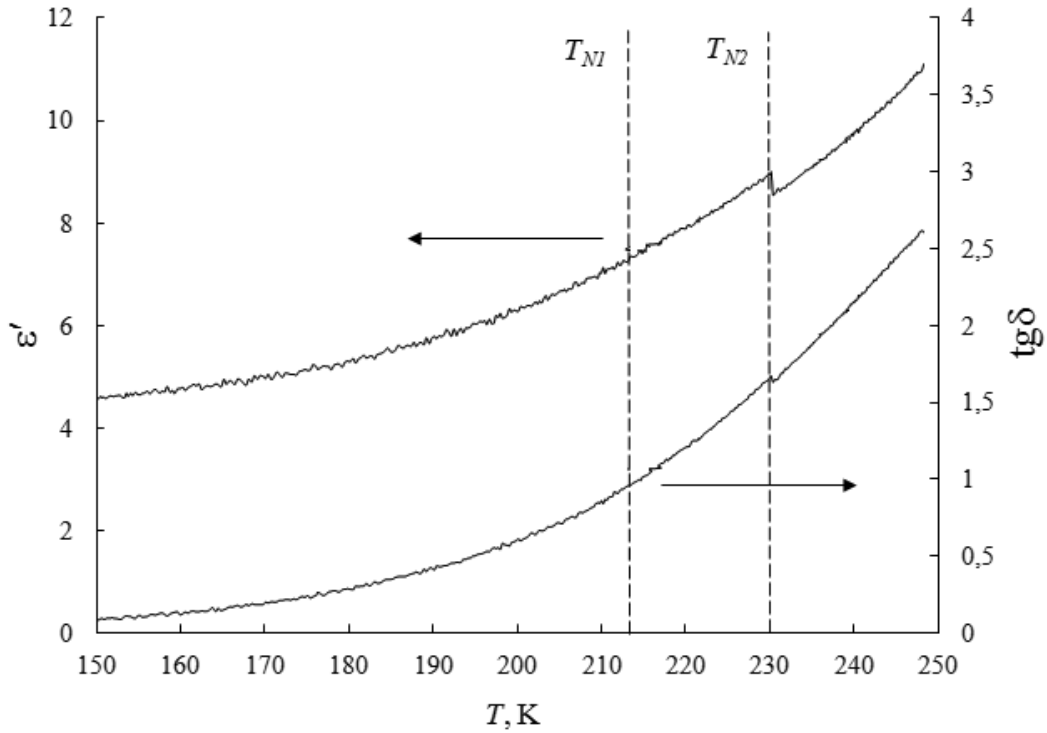


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ для CuO на частоте 300 КГц и со смещающим напряжением 5 В

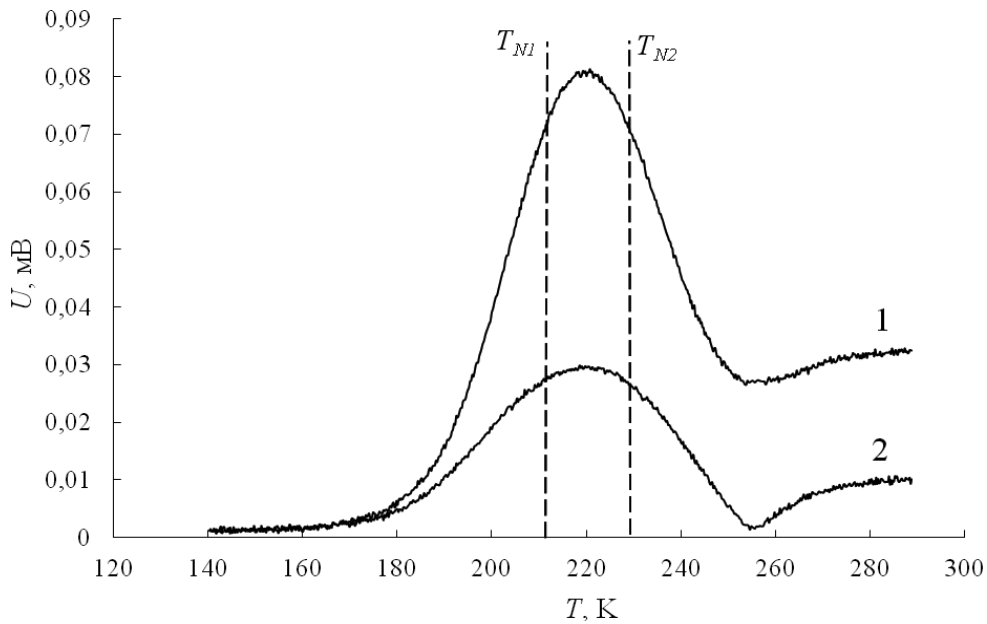


Рис. 2. Температурные зависимости второй (1) и третьей (2) гармоник тока для CuO. Напряженность поля основного сигнала составляла 5 В/см

гармоники $\gamma_{2\omega}$ в сегнетоэлектрической фазе больше, чем коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (при полях, меньше коэрцитивного), т.е. $\gamma_{2\omega} > \gamma_{3\omega}$, в то время как для сегнетоэлектриков $\gamma_{2\omega} < \gamma_{3\omega}$, что подтверждается соотношениями (1) и (2) для фазового перехода второго рода при $T < T_c$ [29].

$$\epsilon_2 = -3\beta P_s \chi^3, \quad (1)$$

$$\epsilon_3 = (-\beta + 18\beta^2 P_s^2 \chi) \chi^4, \quad (2)$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость, β – коэффициент в разложении Ландау-Гизбурга, ϵ_2 и ϵ_3 – диэлектрические проницаемости второго и третьего порядка, соответственно.

Эти результаты свидетельствуют о том, что характерный для сегнетоэлектриков стандартный механизм нелинейности не пригоден для описания мультиферроиков второго рода, где сегнетоэлектрическое состояние индуцируется

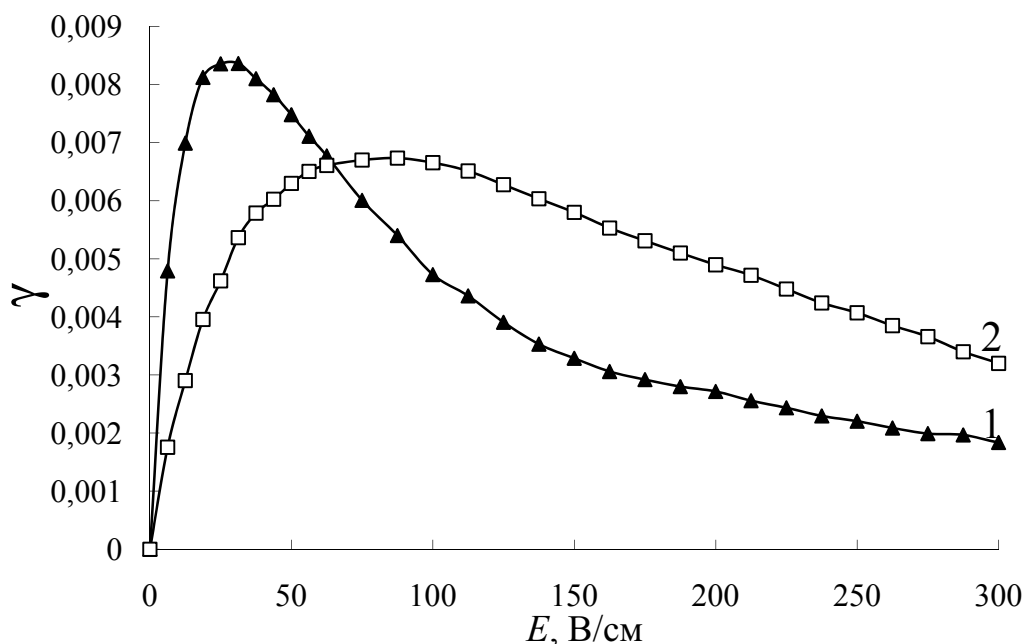


Рис. 3. Полевые зависимости коэффициента второй (1) и третьей (2) гармоник для CuO при температуре 220 К

магнитным упорядочением. Для объяснения полученных экспериментальных результатов необходимо учитывать магнитную нелинейность.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сосуществование магнитной и сегнетоэлектрической подсистем в мультиферроиках предполагают взаимодействие между ними. Наиболее очевидной комбинацией, удовлетворяющей условию пространственной *P*- и временной *T*-четности, а также инвариантности относительно возможных поворотных и зеркальных элементов симметрии, является биквадратичный вклад в разложение Ландау-Гинзбурга вида P^2M^2 [4]. Данное взаимодействие является универсальным и присутствует в любом мультиферроике. Оно вызывает сдвиг температур магнитного или сегнетоэлектрического упорядочения и перенормировку величин восприимчивостей, однако оно не может привести к появлению магнитоиндуцированной поляризации. К ней приводит только линейный вклад по вторичному параметру порядка (в данном случае поляризации). Такое взаимодействие реализуется в кристалле без центра инверсии [30].

В centrosymmetric кристалле комбинация вида PM^2 запрещена, а в антиферромагнетиках с несколькими подрешетками ситуация еще более сложная. В этом случае инвариант может быть записан в виде суммы по различным магнитным подрешеткам и центр симметрии кристаллохимической ячейки связывает магнитные ионы, принадлежащие к различным антиферромагнитным подрешеткам, а вектор \mathbf{L} ($\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$) может быть одновременно *P*- и *T*-нечетным, т.е.

возможны инварианты вида [31]

$$f_{1ME} \sim E_i H_j L_k, \quad (3)$$

$$f_{2ME} \sim P_i M_j L_k. \quad (4)$$

Инвариант (3) соответствует линейному магнитоэлектрическому эффекту, а инвариант (4) описывает связь спонтанной намагниченности, вектора антиферромагнетизма и сегнетоэлектрической поляризации в мультиферроиках.

Помимо линейного эффекта в средах с магнитным и электрическим упорядочением можно ожидать нелинейные эффекты более высокого порядка по электрическому и магнитному полю (квадратичных, кубических), а также переключения электрической поляризации магнитным полем [32, 33] и, наоборот, переключения намагниченности электрическим полем [34]. Перечисленные эффекты могут приводить к увеличению нелинейных коэффициентов в области фазовых переходов.

Одной из причин превышения амплитуды второй гармоники над третьей может являться взаимодействие пьезоэлектрического эффекта и магнитострикции. Как было показано в ряде работ, сегнетоэлектрические и магнитные доменные границы в мультиферроиках оказываются взаимосвязанными [35]. Одним из возможных механизмов такой связи является флексоэлектрический эффект. Скачок электрической поляризации на границах сегнетоэлектрических доменов может приводить к скачку пространственной производной от магнитного параметра порядка [16], что проявляется в виде неоднородностей в магнитной структуре на границах. Этот эффект

может проявляться в виде закрепления магнитных доменных границ на сегнетоэлектрических доменных границах [36, 37], вследствие чего изменение сегнетоэлектрической доменной структуры в электрическом поле приводит к деформации магнитных доменов.

Так как CuO в температурном интервале 213–230 К обладает отличной от нуля проводимостью, появление магнитной нелинейности может быть обусловлено протеканием тока, а, значит, возникновением магнитного поля и магнитоstriction. Для выявления связи между электрическим и магнитным вкладом в нелинейность конкретных мультиферроиков требуются дополнительные исследования.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод нелинейной диэлектрической спектроскопии может быть использован для исследования фазовых переходов в мультиферроиках. Экспериментальные результаты применения метода НДС для исследования CuO указывают, что коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ в сегнетоэлектрической фазе имеет тот же порядок, что и классические сегнетоэлектрики. Однако количественно полученные ранее теоретические выкладки для сегнетоэлектриков не совпадают с данными для мультиферроиков. Это свидетельствует о том, что в нелинейные токи дает вклад не только электрическая нелинейность, но и магнитная.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 2014/424).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Струков Б.А., Лебедев А.И. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд [под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона; пер. с англ.]. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. 440 с.
2. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders / K.F. Wang, J.M. Liu, Z.F. Ren // Adv. Phys. 2009. V.58. P. 321–448.
3. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films / J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan // Adv. Mater. 2011. V.23. P. 1062–1087.
4. Смоленский Г.А., Чупис И.Е.. Сегнетомагнетики // УФН. – 1982. –Т.137. – №3. – С. 415–448.
5. Белоус А.Г., Вьюнов О.И. Мультиферроики: синтез, структура и свойства // Укр. хим. журн. 2012. Т.78. №7. С. 41–70.
6. Звездин А.К., Пятаков А.П. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты // УФН. 2009. Т.179. С. 897–904.
7. Magnetic control of ferroelectric polarization / T. Kimura et al. // Nature. – 2003. – V.426. – P.55–59.
8. Специфика магнитоэлектрических эффектов в новом сегнетомагнетике GdMnO₃ / А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, К.И. Камилов, А.П. Пятаков, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.М. Балбаиов // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т.81. С. 22–29.
9. Low-magnetic-field control of electric polarization vector in a helimagnet / Sh. Ishiwata et al. // Science. 2008. V.319. P. 1643–1651.
10. Electric control of spin helicity in a magnetic ferroelectric / Y. Yamasaki et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V.98. P. 147204–147215.
11. Dzyaloshinskii I. Magnetolectricity in ferromagnets // EPL. 2008. V.83. P. 67001–67018.
12. Магнитоэлектрическое управление доменными стенками в пленках феррит-гранатов / А.С. Логгинов, Г.А. Мешков, А.В. Николаев, А.П. Пятаков // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т.86. С. 153–162.
13. Room temperature magnetoelectric control of micromagnetic structure in iron garnet films / A.S. Logginov, G.A. Eshkov, A.V. Nikolaev, E.P. Nikolaeva, A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V.95. – P.182510–182513.
14. Magnetically switched electric polarity of domain walls in iron garnet films / A.P. Pyatakov, D.A. Sechin, A.S. Sergeev, A.V. Nikolaev, E.P. Nikolaeva, A.S. Logginov, A.K. Zvezdin // EPL. 2011. V.951. P. 17001–17011.
15. Dzyaloshinskii-Moriya interaction accounting for the orientation of magnetic domains in ultrathin films: Fe/W(110) / M. Heide, G. Bihlmayer, S. Blugel // Phys. Rev. B. 2008. V.78. P. 140403–140408.
16. Gareeva Z.V., Zvezdin A.K. Interacting antiferromagnetic and ferroelectric domain structures of multi-ferroics / Z.V. Gareeva, // Phys. Status Solidi RRL. 2009. V.3. №2. P. 79–81.
17. Wei X., Yao X. Reversible dielectric nonlinearity and mechanism of electrical tunability for ferroelectric ceramics // Int. J. Mod. Phys. B. 2006. V.20. P. 2977–2998.
18. Leont'ev I.N. Nonlinear properties of barium titanate in the electric field range $0 \leq E \leq 5.5 \times 10^7$ V/m / I.N. Leont'ev, A. Leiderman, V.Yu. Topolov, O.E. Fesenko // Phys. Solid State. 2003. V.45. P. 1128–1130.
19. Esbrink, S., Norrby L.-J. A refinement of crystal structure of copper(2) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s // Acta Crystallographica. B. 1970. V. 26. P. 8–15.
20. Spin susceptibility and superexchange interaction in the antiferromagnet CuO / T. Shimizu, T. Matsumoto, A. Goto, T.V. Chandrasekhar Rao, K. Yoshimura, K. Kosuge // Phys. Rev. B. 2003. V.68. P. 224433–224441.
21. Magnetic excitations in CuO / M. Ain, W. Reichardt, B. Hennion, G. Pepy, B.M. Wanklyn // Physica C. 1989. V.162. P. 1279–1280.
22. High-energy magnetic excitations in CuO / A.T. Boothroyd, A. Mukher-jee, S. Fulton, T.G. Perring, R.S. Eccleston, H.A. Mook, B.M. Wanklyn // Physica B. 1997. V.234. P. 731–733.
23. Electric field control of chiral magnetic domains in the high-temperature multiferroic CuO / P. Babkevich, A. Poole, R.D. Johnson, B. Roessli, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd // Phys. Rev. B. 2012. V.85. P. 134428–134435.
24. Multiferroic nanoregions and a memory effect in cupric oxide / W.B. Wu, D.J. Huang, J. Okamoto, S.W. Huang, Y. Sekio, T. Kimura, C.T. Chen // Phys. Rev. B. 2010. V.81. P. 172409–172413.
25. Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-TC / T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A.P. Ramirez // Nature Mater. 2008. V.7. P. 291–294.
26. Giant negative thermal expansion in magnetic

- nanocrystals / X.G. Zheng, H. Kubozono, H. Yamada, K. Kato, Y. Ishiwata, C.N. Xu // Nature Nanotechnology. 2008. V.5. P. 724–726.
27. High-TC ferroelectricity emerging from magnetic degeneracy in cupric oxide / G. Giovannetti, S. Kumar, A. Stroppa, J. Brink, S. Picozzi, J. Lorenzana // Phys. Rev. Let. 2011. V.106. P. 026401-026405.
28. Влияние ограниченной геометрии на линейные и нелинейные диэлектрические свойства триглицинсульфата вблизи фазового перехода / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Мулинский, М.И. Самойлович, D. Michel, C. Tien // ФТТ. 2011. Т.53. №6. С. 1146–1149.
29. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene / S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada // J. Appl. Phys. 1987. V.62. Iss.8. P. 3339-3342.
30. Гуфан Ю.М. О вынужденном сегнетомагнетизме в магнитоупорядоченных пьезоэлектриках // Письма в ЖЭТФ. 1968. Т.8. №5. С. 271–279.
31. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т.182. №6. С. 593–620.
32. Особенности магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств мультиферроика ферробората самария $\text{SmFe}_3\text{-BO}_3\cdot 4$ / Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов // ЖЭТФ. 2010. Т.138. №2. С. 226–230.
33. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов / А.М. Кадомцева и др. // Физика Низких Температур. 2010. Т.36. С. 640–653.
34. Cross-control of magnetization and polarization by electric and magnetic fields with competing multiferroic and weak-ferromagnetic phases / Y.J. Choi et al. // Physical Review Letters. 2010. V.105. №9. P. 097201-097209.
35. Observation of coupled magnetic and electric domains / M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Frohlich, A.V. Goltsev, R.V. Pisarev // Nature. 2002. V.419. P. 818–820.
36. Gareeva Z.V., Zvezdin A.K. Pinning of magnetic domain walls in multiferroics // EPL. 2010. V.91. P. 47006-47011.
37. Гареева З.В., Звездин А.К. Влияние магнитоэлектрических взаимодействий на доменные границы мультиферроиков // ФТТ. 2010. Т.52. №8. С. 1595–1601.

INVESTIGATION OF NONLINEAR DIELECTRIC PROPERTIES OF THE MULTIFERROIC CuO

© 2015 A.A. Antonov, Yu.A. Shatskaya, S.V. Baryshnikov

Blagoveshchensk State Pedagogical University

The dielectric properties of the multiferroic CuO were studied by the nonlinear dielectric spectroscopy. It is shown that the dielectric constant and dielectric loss tangent increase with a temperature increase. Dependencies $\varepsilon'(T)$ and $\text{tg}\delta(T)$ have insignificant anomalies at the transition temperature $T_{N2} = 230$ K. The maximum values of the second and third harmonics occur in the middle of the temperature range $[T_{N1}; T_{N2}]$.

Keywords: multiferroic, phase transition, the dielectric permeability, method of nonlinear

Anton Antonov, Graduate Student at the Physics Department.

E-mail: pilgrim.a3@gmail.com

Yulia Shatskaya, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor at the Computer Science Department.

E-mail: shack4@mail.ru

Sergey Baryshnikov, Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Physics Department

E-mail: svbar2003@list.ru