

ФОРМИРОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{5-x}\text{Ca}_x\text{FeTi}_3\text{O}_{15-\delta}$

© 2020 г. Н. А. Ломанова^{a,*}, М. В. Томкович^a, А. В. Осипов^b, В. Л. Уголков^b,
В. В. Панчук^{c,d}, В. Г. Семенов^{c,d}

^a Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^b Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^c Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^d Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, 198095 Россия
*e-mail: natus@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 5 февраля 2020 г.

После доработки 5 февраля 2020 г.

Принято к печати 16 февраля 2020 г.

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ методом твердофазных химических реакций синтезированы слоистые перовскитоподобные оксиды $(\text{Bi}_{5-x}\text{Ca}_x)\text{FeTi}_3\text{O}_{15-\delta}$ со структурой четырехслойной фазы Ауривиллиуса. Изучены особенности их образования и термическое поведение.

Ключевые слова: слоистые перовскитоподобные оксиды, фазы Ауривиллиуса, термическое поведение, мёссбауэровская спектроскопия

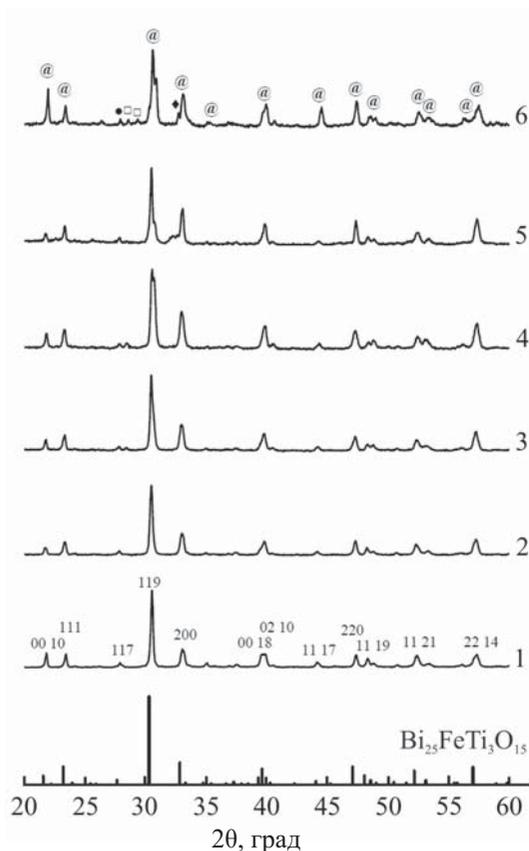
DOI: 10.31857/S00444460X20060145

Синтез новых перовскитоподобных мультиферроиков, в том числе со слоистой структурой, является перспективным направлением химии, так как вещества, обладающие одновременно сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочением, являются одними из наиболее востребованных объектов в современной технике [1–4].

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ реализуются слоистые перовскитоподобные оксиды типа фаз Ауривиллиуса [5] с общей формулой $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{V}_m\text{O}_{3m+3}$ ($\text{A} = \text{Bi}, \text{Ca}$; $\text{V} = \text{Fe}, \text{Ti}$), в структуре которых перовскитоподобный блок $[(\text{A}_{m-1}\text{V}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}]_{\infty}$ с различным числом слоев m чередуется с флюоритоподобными висмут-кислородными слоями $[(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}]_{\infty}$. При изоморфном замещении в структуре твердых растворов на основе фаз Ауривиллиуса $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{V}_m\text{O}_{3m+3}$ число компонентов этого гомологического ряда точно не определено и зависит от природы замещающего катиона [6–14]. В перовскитоподобном блоке катионы В занимают октаэдрические структурно-неэквивалентные позиции в его внутренних и

внешних слоях, и характер их распределения зависит от m [8, 9]. При этом наиболее упорядоченное распределение катионов имеют малослойные фазы с наибольшей структурной устойчивостью ($m \leq 5$).

Фазы Ауривиллиуса с четырехслойной структурой $(\text{Bi}_{5-x}\text{A}_x)\text{FeTi}_3\text{O}_{15-\delta}$ ($\text{A} = \text{Bi}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln}$ и другие катионы близкого ионного радиуса) обладают наиболее высокой температурой фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик (точка Кюри, T_C) [6, 10, 13–15]. Соединения системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, в частности $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ и $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, имеют $T_C > 670^\circ\text{C}$ [6, 7, 13, 14]. При этом материалы на их основе имеют большую остаточную поляризацию, низкое коэрцитивное поле и рабочее напряжение, низкую плотность токов утечки, быструю скорость переключения и незначительную усталость при многочисленных рабочих циклах, что делает их привлекательными для устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти FeRAM [13, 15]. У поликристаллических материалов перечисленные физические свойства в значи-



Рентгеновские дифрактограммы образцов 1–6. Обозначения: @ – фаза Ауривиллиуса; □ – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$; ● – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

тельной степени зависят от их фазовой однородности, гомогенности состава, морфологии и условий синтеза.

Особенности твердофазного синтеза фаз Ауривиллиуса описаны в работах [9–21]. Большинство авторов указывает на сложность получения однофазных образцов, что объясняется, в основном, кинетической затрудненностью твердофазной реакции, активное протекание которой происходит вблизи границы термической устойчивости фаз Ауривиллиуса [10, 18].

Таблица 1. Характеристики образцов 1–4

№	x	$V, \text{Å}^3$	$a \cdot b, \text{Å}^2$	$T_C, \text{°C}$	$T_{\text{dec}}, \text{°C}$	$T^*, \text{°C}$	$\alpha_t \times 10^6, \text{K}^{-1}$
1 ^a	0.0	1219	29.6	740	1100	800	10
2	0.14	1211	29.5	755	1100	550	–
3	0.23	1211	29.4	760	1115	560	4
4	0.40	1204	29.5	765	1130	690	6

^a Характеристики $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ взяты из работы [16].

Целью представленной работы было изучение формирования и термического поведения твердых растворов $(\text{Bi}_{5-x}\text{Ca}_x)\text{FeTi}_3\text{O}_{15-\delta}$ со структурой четырехслойной фазы Ауривиллиуса.

Методом твердофазных химических реакций синтезированы твердые растворы (образцы 1–6), номинальный состав которых соответствует общей формуле $\text{Bi}_{5-x}\text{Ca}_x\text{FeTi}_3\text{O}_{15-\delta}$ [$x = 0.0$ (1), 0.1 (2), 0.3 (3), 0.5 (4), 0.7 (5), 0.9 (6)] в предположении, что Bi, Ca, Fe, Ti будут иметь степень окисления +3, +2, +3 и +4 соответственно.

На рисунке приведены рентгеновские дифрактограммы образцов 1–6 после термообработки при 900°C . Согласно данным рентгенофазового анализа, основной фазой в образцах 1–4 является фаза Ауривиллиуса (PDF# 38-1257), и они соответствуют наибольшему выходу целевого продукта. Для основной фазы в этих образцах рассчитаны параметры ромбической элементарной ячейки. Концентрационные зависимости этих параметров показывают, что объем ячейки V уменьшается при увеличении x , а площадь боковой грани элементарной ячейки ($S = a \cdot b$) от x почти не зависит, что может свидетельствовать об искажении структуры преимущественно вдоль оси c (табл. 1).

На дифрактограммах образцов 4–6 наблюдается следовое количество фаз со структурой муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (PDF# 20-836) и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (PDF# 46-416). На дифрактограммах образцов 5 и 6 рефлексы фаз Ауривиллиуса расщепляются и их положение позволяет предполагать наличие в системе фаз Ауривиллиуса с m , не соответствующим заданной стехиометрии. Кроме того, в образцах 5 и 6 присутствует значительное количество перовскитоподобного оксида BiFeO_3 (PDF# 14-181), который не вошел в перовскитоподобный блок фазы Ауривиллиуса (см. рисунок). Наличие этих примесных компонентов в реакционной системе типично для синтеза слоистых перовскитоподобных оксидов, так как их формирование происхо-

Таблица 2. Состав образцов 1–4

№	Номинальный состав	Реальный состав	x
1	Bi ₅ FeTi ₃ O ₁₅	Bi _{5.1} Fe _{1.1} Ti ₃ O _{15.3}	0.00
2	Bi _{4.9} Ca _{0.1} FeTi ₃ O _{14.95}	Bi _{4.86} Ca _{0.14} FeTi ₃ O _{14.93}	0.14
3	Bi _{4.7} Ca _{0.3} FeTi ₃ O _{14.90}	Bi _{4.77} Ca _{0.23} FeTi ₃ O _{14.88}	0.23
4	Bi _{4.5} Ca _{0.5} FeTi ₃ O _{14.80}	Bi _{4.60} Ca _{0.40} FeTi ₃ O _{14.80}	0.40

Таблица 3. Параметры мёссбауэровских спектров образцов 1–4

Образец	x	Компонент	IS, мм/с	QS, мм/с	H _{эфф} , мм/с	Доля компонента, %
1	0.0	Дублет 1	0.37	0.60	–	76
		Дублет 2	0.17	0.58	–	24
2	0.14	Дублет 1	0.38	0.57	–	69
		Дублет 2	0.23	0.57	–	31
3	0.23	Дублет 1	0.39	0.57	–	61
		Дублет 2	0.28	0.57	–	31
4	0.40	Секстет ^a	0.36	0.16	47.7	8
		Дублет 1	0.39	0.57	–	56
		Дублет 2	0.22	0.55	–	27
		Секстет ^a	0.36	0.16	47.7	17

^a Параметры спектров α-Fe₂O₃.

дит через серию промежуточных продуктов, кинетически затрудняющих образование основной фазы [16, 17].

Состав образцов 1–4, наиболее близких к однофазным, приведен в табл. 2. Можно видеть, что содержание кальция в образцах 2–4 отличается от стехиометрического и изоморфная емкость твердого раствора (Bi_{5-x}Ca_x)FeTi₃O_{15-δ} при замещении ионов Bi³⁺ {r_{Bi³⁺(VIII) = 1.25 Å [22]} на ионы Ca²⁺ {r_{Ca²⁺(VIII) = 1.26 Å [22]}, по-видимому, ограничена значением x ≈ 0.4. При этом согласно данным элементного анализа, в этих образцах также содержатся следы соединений Bi₂Fe₄O₉ и Bi₂₅FeO₃₉. Несмотря на то, что небольшое количество фаз типа муллита и силленита в материалах на основе перовскитоподобных оксидов не всегда видны на рентгеновских дифрактограммах в связи с их преимущественной локализацией на границах зерен, в ряде работ (например, [23]), их фиксируют методом сканирующей электронной микроскопии при анализе областей на границах зерен керамических образцов.}}

Мёссбауэровские спектры образцов 1–4 показывают, что образцы парамагнитны при комнатной температуре (табл. 3). На всех спектрах можно выделить два дублета, которые, как пока-

зано в работах [8, 9], характеризуют два неэквивалентных состояниях ионов железа во внутренних и внешних слоях перовскитоподобного блока. Значения изомерного сдвига (IS) и квадрупольного расщепления (QS) типичны для ионов Fe³⁺ в октаэдрическом окружении (табл. 3), поэтому можно предполагать, что компенсация заряда в образцах происходит преимущественно за счет образования кислородных вакансий, т. е. общая формула твердого раствора при x = 0.1–0.4 может быть записана в виде (Bi_{5-x}Ca_x)FeTi₃O_{15-2.5x}. На спектрах образцов 3 и 4 также можно выделить небольшой секстет, параметры которого соответствуют оксиду железа α-Fe₂O₃ (табл. 3), не зафиксированному методом рентгеновской дифрактометрии. Присутствие железосодержащих примесных фаз различных структурных типов в образцах на последней стадии синтеза, по-видимому, является причиной ограниченной емкости твердого раствора (Bi_{5-x}Ca_x)FeTi₃O_{15-δ} и сложности формирования структуры фаз Ауривиллиуса при x > 0.4.

В табл. 1 приведены результаты термического анализа образцов 2–4 и 6. Вид кривой ДСК нагрева образца 2 (с наименьшим содержанием кальция) аналогичен приведенной в работе [16] кривой ДСК соединения Bi₅FeTi₃O₁₅. При температурах

$T_C = 750\text{--}760^\circ\text{C}$ на кривых ДСК нагрева образцов 2–4 фиксируются небольшие эффекты, которые могут быть отнесены к фазовому переходу сегнетоэлектрик–параэлектрик [6]. На кривых охлаждения эти эффекты повторяются с небольшим сдвигом в сторону меньших температур, по-видимому, в связи с кинетическими эффектами. Изоморфное замещение ионов висмута на ионы кальция, имеющего больший ионный радиус [22], повышают T_C четырехслойной фазы Ауривиллиуса ($\text{Bi}_{5-x}\text{Ca}_x$) $\cdot\text{FeTi}_3\text{O}_{15-\delta}$ в среднем на 10°C (табл. 1). Зависимость T_C от величины радиуса щелочноземельного иона согласуется с данными работ [6, 12, 14]. Небольшой эффект при 850°C на кривой ДСК нагрева многофазного образца 6 совпадает с T_C BiFeO_3 [24], разложение которого происходит постепенно, начиная с 950°C , сопровождаясь потерей массы на кривой ТГ. Небольшие экзотермические эффекты на кривых ДСК охлаждения образцов при $530\text{--}550^\circ\text{C}$, по-видимому, связаны с кристаллизацией поверхностной (неавтономной) фазы на основе оксида висмута.

Интенсивные эндотермические эффекты на кривых ДСК, начинающиеся после потери массы на кривых ТГ при $T_{\text{dec}} \geq 1100^\circ\text{C}$, соответствуют началу разложения твердых растворов на основе фазы Ауривиллиуса при $m = 4$ [18] и величина T_{dec} постепенно повышается в зависимости от x , что может объясняться структурной стабилизацией при изоморфном замещении висмута кальцием. Большое количество высокотемпературных эффектов, особенно заметное на кривых ДСК охлаждения, по-видимому, связано с постепенным разложением фаз Ауривиллиуса на фазы с $m < 4$, точное число которых в настоящее время не определено. Последний размытый эндотермический эффект при температурах выше 1160°C относится к процессу разложения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [18].

Термическое расширение образцов 2–4 исследовалось методом дилатометрии. Установлено, что при $T^* \geq 550^\circ\text{C}$ происходит резкое уменьшение линейных размеров образцов (табл. 1), соответствующее началу их спекания и коррелирующее с температурой плавления поверхностной (неавтономной) фазы на основе оксида висмута [25]. Величина коэффициента линейного термического расширения α_t понижается при изоморфном замещении в структуре твердых растворов ($\text{Bi}_{5-x}\text{Ca}_x$) $\cdot\text{FeTi}_3\text{O}_{15-\delta}$ (табл. 1). В целом, это может быть связано с локализацией примесных фаз на границах зерен, обнаруженных методами РФА, элементного анализа и мёссбауэровской спектроскопии. Их влияние на характер спекания материалов проявляется в отсутствии явных корреляций величин T^* и α_t со значением x .

Таким образом, синтезированы твердые растворы на основе четырехслойной фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_{5-x}\text{Ca}_x\text{FeTi}_3\text{O}_{15-\delta}$. При $x \leq 0.4$ получены материалы с наибольшим выходом целевого продукта. Определено, что зарядовое состояние ионов железа в них соответствует Fe^{3+} . Показано, что изоморфное замещение в структуре повышает значение T_C и температуру перитектического разложения материалов. При $x > 0.4$ фазообразование в реакционной системе затруднено в связи с увеличением количества железосодержащих примесных фаз различных структурных типов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом твердофазных химических реакций синтезированы образцы твердых растворов, состав которых задавался общей формулой $\text{Bi}_{5-x}\text{Ca}_x\text{FeTi}_3\text{O}_{15-\delta}$ ($x = 0\text{--}0.9$). В качестве исходных реагентов использовали оксид висмута квалификации Ч, нитрат кальция квалификации ОСЧ, оксид железа(III) квалификации ЧДА и оксид титана(IV) квалификации ОСЧ.

Термообработку образцов проводили в режиме нагрев–изотермическая выдержка–охлаждение. Изотермическую выдержку (5 ч) осуществляли при 700 , 800 и 900°C с промежуточной гомогенизацией. Фазовое состояние образцов на каждой стадии синтеза определяли по данным рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр XRD-7000 Shimadzu, CuK_α -излучение). Расчет параметров элементарных ячеек проводили с использованием программного комплекса PDWin 4.0. Элементный состав образцов определяли методом элементного энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200 с приставкой EDAX). Термическое поведение образцов исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК/ТГ) (калориметр NETZSCH STA 429) в воздушной среде со скоростью нагрева 10 град/мин. Изменение линейного размера спрессованных в форме табле-

ток порошков определяли методом дилатометрии (дилатометр NETZSCH DIL 402 E) на воздухе при скорости нагрева 10 град/мин. Мёссбуаэровское исследование образцов проводили в геометрии на поглощение при комнатной температуре (спектрометр WISSEL). В качестве источника использовали $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. Величины изомерных сдвигов приведены относительно изомерного сдвига стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за обсуждение полученных результатов и ценные советы.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10252).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акбашев А.Р., Кауль А.Р. // Усп. хим. 2011. Т. 80. № 12. С. 1211; Akbashev A.R., Kaul A.R. // Russ. Chem. Rev. 2011. Vol. 80. N 12. P. 1159. doi 10.1070/RC2011v080n12ABEN004239
2. Keeney L., Downing C., Schmidt M., Pemble M.E., Nicolosi V., Whatmore R.W. // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. N 1. P. 1737. doi 10.1038/s41598-017-01902-1
3. Keeney L., Smith R.J., Palizdar M., Schmidt M., Bell A.J., Coleman J.N., Whatmore R.W. // Adv. Electron. Mater. 2020. P. 1901264. doi 10.1002/aelm.201901264
4. Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V. // Chem. Eng. Process. Process Intens. 2019. Vol. 143. P. 107598. doi 10.1016/j.cep.2019.107598
5. Aurrivillius B. // Ark. Kemi. 1949. Vol. 1. N 1. P. 463.
6. Hervoches Ch.H., Snedden A., Riggs R., Kilcoyne S.H., Manuel P., Lightfoot Ph. // J. Sol. St. Chem. 2002. Vol. 164. P. 280. doi 10.1006/jssc.2001.9473
7. Tanwar A., Sreenivas K., Gupta V. // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. N 8. P. 084105. doi 10.1063/1.3106533
8. Birenbaum A.Y., Ederer C. // Phys. Rev. (B). 2014. Vol. 90. P. 214109. doi 10.1103/PhysRevB.90.214109
9. Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusarov V.V. // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 528. P. 103. doi 10.1016/j.jallcom.2012.03.040
10. Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Гусаров В.В. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 6. С. 608; Lomanova N.A., Ugol'kov V.L., Gusarov V.V. // Glass Phys. Chem. 2007. Vol. 33. N 6. P. 608. doi 10.1134/S1087659607060120
11. Knyazev A.V., Mączka M., Krashenninnikova O.V., Ptak M., Syrov E.V. // Mat. Res. Bull. 2018. Vol. 108. P. 163. doi 10.1016/j.materresbull.2018.09.006
12. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Ugol'kov V.L., Volkov M.P., Pleshakov I.V., Panchuk V.V., Semenov V.G. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2018. Vol. 9. N 5. P. 676. doi 10.17586/22208054201895676687
13. Zeng J., Li Y., Wang D., Yin Q. // Solid State Commun. 2005. Vol. 133. N 9. P. 553. doi 10.1016/j.ssc.2004.12.043
14. Yan H., Zhang H., Reece M. // J. Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 082911. doi 10.1063/1.2034121
15. Rout S.K., Sinha E., Hussian A., Lee J.S., Ahn C.W., Kim I.W., Woo S.I. // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. P. 024105. doi 10.1063/1.3068344
16. Морозов М.И., Гусаров В.В. // Неорг. матер. 2002. Т. 38. № 7. С. 867; Morozov M.I., Gusarov V.V. // Inorg. Mater. 2002. Vol. 38. N 7. P. 723. doi 10.1023/A:1016252727831
17. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // ЖНХ. 2010. Т.55. № 10. С. 1634; Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. N 10. P. 1541. doi 10.1134/S0036023610100086
18. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 4. С. 661; Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56. N 4. P. 616. doi 10.1134/S0036023611040188
19. Lomanova N.A., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusarov V.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Vol. 131. N 1. P. 473. doi 10.1007/s11148-018-0225-1
20. Ломанова Н.А. // Новые огнеупоры. 2018. Т. 6. С. 29; Lomanova N.A. // Refract. Ind. Cer. Vol. 59. N 3. P. 301. doi 10.1007/s11148-018-0225-1
21. Almjasheva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I., Proskurina O.V., Tugova E.A., Gusarov V.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2019. Vol. 10. P. 428. doi 10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437
22. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. (B). 1969. Vol. 25. N 6. P. 928. doi 1107/S0567740869003220
23. Bernardo M.S., Jardiel T., Peiteado M., Caballero A.C., Villegas M. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 3047. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.018
24. Сперанская Е.И., Рез И.С., Козлова Л.В., Скориков В.М., Славов В.И. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. 1965. Т. 1. № 2. С. 232.
25. Gusarov V.V. // Thermochim. Acta. 1995. Vol. 256. N 2. P. 467. doi 10.1016/0040-6031(94)01993-Q

Synthesis and Thermal Behavior of $\text{Bi}_{5-x}\text{Ca}_x\text{FeTi}_3\text{O}_{15-\delta}$ Solid Solutions

N. A. Lomanova^{a,*}, M. V. Tomkovich^a, A. V. Osipov^b, V. L. Ugolkov^b,
V. V. Panchuk^{c, d}, and V. G. Semenov^{c, d}

^a Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

^b I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia

^c St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

^d Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 198095 Russia

*e-mail: natus@mail.ioffe.ru

Received February 5, 2020; revised February 5, 2020; accepted February 16, 2020

Layered perovskite-like oxides $\text{Bi}_{5-x}\text{Ca}_x\text{FeTi}_3\text{O}_{15-\delta}$ with the structure of the four-layer Aurivillius phase were synthesized in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ system by the method of solid-phase chemical reactions. The features of their formation and thermal behavior were studied.

Keywords: layered perovskite-like oxides, Aurivillius phases, thermal behavior, Mössbauer spectroscopy