

# 氮氢混合气氛退火中氢对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电性能的影响\*

赵庆勋<sup>†</sup> 马继奎 耿波 魏大勇 关丽 刘保亭

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2010 年 1 月 28 日收到; 2010 年 3 月 18 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理研究了在氮氢混合气氛中退火后  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电性的退化机理. 分别计算了无氢、含氢模型中 Ti 沿  $c$  轴位移时体系总能量的变化, 电子云密度分布, 以及电子结构的总态密度的变化. 结果表明含氢  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电相 Ti-O, Bi-O 间的电子云重叠分布较无氢情况下变化明显, 氢氧之间较强的轨道杂化使它们趋于形成共价键; 晶格中氢氧键的钉扎效应使含氢情况下顺电相能量低于铁电相能量, 表明氢的引入阻碍了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  从四方顺电相到正交铁电相的相变, 同时造成  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  晶体的导电性能增强, 并推断其为含氢气氛退火过程中  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电性能退化的主要原因.

**关键词:** 氮氢混合气氛退火, 铁电性,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , 第一性原理

**PACC:** 7125, 7120F, 7790

## 1. 引 言

铁电材料, 在微电子、光电子领域、信息存储等方面有着广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>. 高性能  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BTO) 薄膜具有良好的铁电、电光特性<sup>[3]</sup>, 因其不含对人体有害的铅元素更是激起人们广泛的研究兴趣, BTO 系薄膜材料的制备与器件开发已成为新型功能材料研究的热点之一<sup>[1-5]</sup>.  $c$  轴取向的 BTO 系列薄膜不仅能用作电场记忆, 还能实现光记忆, 该种材料以 Pt 为电极不会疲劳, 且有较大的剩余极化强度和较低的制备温度 (650 °C)<sup>[6]</sup>. 但在 BTO 与半导体集成工艺兼容的应用研究中, 为了钝化器件和消除界面缺陷<sup>[7]</sup>, 铁电薄膜需经历氮氢混合气氛 (forming gas) 的退火过程. 实验发现 forming gas 高温退火后以铁电薄膜材料为介质的铁电电容器的性能会严重退化, 如翻转电荷减少、电滞回线消失、漏电流急剧增长等<sup>[8]</sup>. Chon 等人<sup>[9]</sup> 的实验结果表明: BTO 经 forming gas 较高温度的退火会引起钙钛矿结构的逐步分解而造成铁电性能下降, 而在其结构尚未分解的温度退火时, 铁电性能的退化由

Pt 顶电极分解产生的氢离子进入  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  所致; Aggarwal 等人<sup>[10,11]</sup> 的实验研究指出 BTO 经 forming gas 退火后铁电性退化与内部的氧损耗和形成氢氧键有关. 目前, 对于铁电薄膜材料铁电性退化机理的理论解释尚不统一, 而  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  原子数目较多结构复杂, 采用第一性原理分析其退化机理鲜有报道. 因此, 为揭示 forming gas 退火后  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电性微观退化机理, 有必要对其进行第一性原理研究. 本文针对铁电材料  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  建立了相应的物理模型, 采用第一性原理的方法研究了其未分解时铁电性能减弱的原因, 结果表明占据间隙位置的氢是导致  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电性退化的主要原因.

## 2. 理论模型

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  是以氧化铋层 ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup> 和类钙钛矿层 ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ )<sup>2-</sup> 交替排列而成, 其中类钙钛矿层 ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ )<sup>2-</sup> 由三个  $\text{TiO}_6$  八面体组成, Ti 离子位于由各面心的氧离子所构成的氧八面体内, 构成 O—Ti—O 键, Bi 离子占据  $\text{TiO}_6$  八面体空隙中, 居里温度  $T_c$  高达 675 °C.  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  在铁电相下为  $Fmmm$  的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60876055, 11074063), 高等学校博士点基金 (批准号: 20091301110002), 河北省自然科学基金 (批准号: E2009000207, E2008000620, 08B010), 河北省应用基础研究计划重点基础研究项目 (批准号: 10963525D) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhaoqx@hbu.edu.cn

正交对称结构,  $a = 0.5410 \text{ nm}$ ,  $b = 0.5448 \text{ nm}$ ,  $c = 3.2840 \text{ nm}$ <sup>[12]</sup>. 当温度高于居里温度时, 转变为四方顺电相结构, 空间群为  $I/4mmm$ <sup>[13]</sup>, 在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 晶格参数  $a = b = 0.3863 \text{ nm}$ ,  $c = 3.3294 \text{ nm}$ . 计算时采用的超胞为  $\text{Bi}_{16}\text{Ti}_{12}\text{O}_{48}$ , 共包含 76 个原子, 其中 16 个 Bi 原子, 12 个 Ti 原子, 48 个 O 原子, 是单胞原子总数的四倍; 超胞中含 2 个氢时掺杂的原子浓度为 2.56%. 利用实验晶格参数对  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  超胞进行几何优化, 按照能量与体积关系的最小化原理得各原子的分数坐标和超胞的晶格结构参数如表 1 和表 2 所示. 从表 2 中可以看出经优化后得到的晶胞体积  $V_0$  与实验值偏差小于 2.06%,  $b/a$  值为 1.0002, 与实验值 1.007<sup>[14]</sup> 符合得很好, 表明可以利用优化后的晶胞几何参数进行理论计算. 对于氢在  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  晶格中的位置, 可根据结构中的氧空位来确定. BTO 中氧空位能同时在  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  层和钛氧八面体中产生<sup>[15,16]</sup>. Jovalekic 等人<sup>[17]</sup> 通过 X 射线光电子能谱对  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  分析的结果表明: 层状钙钛矿结构的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , 氧空位的优先位置在 Bi 粒子附近, 最有可能被限制在  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  层中. 而且 Bi 层结构又能促使氢沿着  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  层扩散<sup>[18]</sup>. 由此推断, 氢进入钛酸铋结构中可能优先出现在  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$

层  $\text{Bi}(2)-\text{O}(2)_4-\text{O}(4)$  八面体间隙中, 因此我们把氢原子置于该八面体间隙中进行几何优化, 模型如图 1 所示.

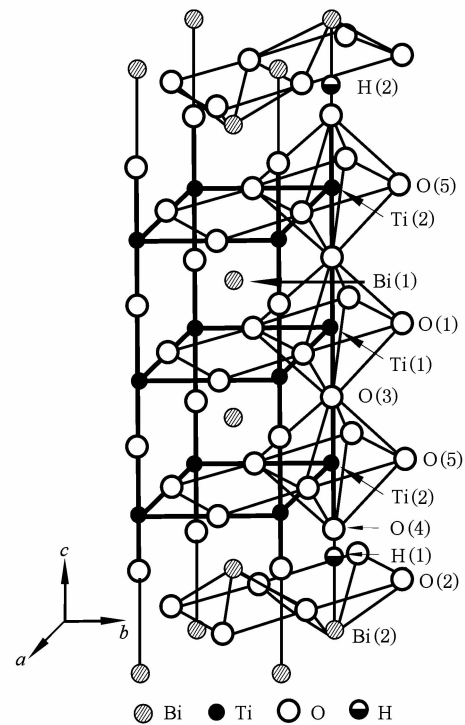


图 1 BTO 含氢铁电相的晶体结构 ( $z$  从 0.25 到 0.75)

表 1 优化后各原子分数坐标

原子	顺电相			铁电相		
	$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$
Bi1	0.5	0.5	0.057852	0	0	0.063315
Bi2	0.5	0.5	0.216179	0	0	0.214009
Ti1	0.5	0.5	0.5	0	0	0.5
Ti2	0.5	0.5	0.392972	0	0	0.384738
O1	0.5	0	0	0.25	0.25	0
O2	0.5	0	0.25	0.25	0.25	0.25
O3	0.5	0.5	0.44865	0	0	0.443217
O4	0.5	0.5	0.346172	0	0	0.328091
O5	0.5	0	0.097565	0.25	0.25	0.106530
H1	0.5	0.5	0.320869	0.5	0.5	0.299164
H2	0.5	0.5	0.679131	0.5	0.5	0.700836

本工作采用基于密度泛函理论的 Castep (cambridge serial total energy package)<sup>[19,20]</sup> 软件包进行计算, 选用超软赝势<sup>[21]</sup>, 自洽收敛能的精度平均每个原子为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$ , 最大位移为  $0.0001 \text{ nm}$ , 平面波截断能量为  $300.0 \text{ eV}$ , 倒格子空间  $K$  点的取值为  $5 \times 5 \times 3$ , 晶体内应力收敛标准为  $0.05$

GPa, 原子间的相互作用力收敛标准为  $0.3 \text{ eV/nm}$ ; 采用超软赝势, 交换关联能采用非局域化广义梯度近似 (GGA)<sup>[22]</sup> 的 PBE 方法<sup>[23]</sup>. 建立无氢顺电、无氢铁电、掺氢顺电和掺氢铁电四种模型, 通过几何优化得到体系最低能量, 研究体系能量在平衡体积附近的变化规律和体系的电子结构.

表 2 BTO 晶格常数与超胞体积

晶格常数	无氢顺电	无氢铁电	含氢顺电	含氢铁电
$a/\text{nm}$	0.5463	0.5410	—	—
$a^1/\text{nm}$	0.5414	0.5413	0.5488	0.5645
$b/\text{nm}$	0.5463	0.5448	—	—
$b^1/\text{nm}$	0.5414	0.5414	0.5488	0.5644
$c/\text{nm}$	3.3294	3.2840	—	—
$c^1/\text{nm}$	3.3685	3.3709	3.8791	3.3739
$V/\text{nm}^3$	0.993858	0.967916	—	—
$V_0^1/\text{nm}^3$	0.987426	0.987794	1.168532	1.074942
$E/\text{eV}$	-42667.0572	-42667.2564	-42692.3518	-42691.6073

表中上角标“1”表示结构优化后的计算值,顺电相  $a, b, c$  值均为折合超胞参数.

### 3. 结果与讨论

图 2 为含氢超胞  $\text{Bi}_{16}\text{Ti}_{12}\text{O}_{48}$  体系的总能量随体积变化的曲线,可以看出含氢  $\text{Bi}_{16}\text{Ti}_{12}\text{O}_{48}$  的顺电相体积大于含氢铁电相的体积,且体系的顺电相能量相对较低,能量最小的平衡体积对应表 2 给出的几何优化的体积. 根据能量最小原理,含氢  $\text{Bi}_{16}\text{Ti}_{12}\text{O}_{48}$  体系在退火过程中趋于形成顺电相. 为进一步讨论氢原子的作用,图 3 为总能量随钛原子相对平衡位置沿  $c$  轴位移的变化曲线,由图可看出在无氢情况下,顺电相和铁电相能量位移曲线均为单阱曲线,在钛原子沿  $c$  轴的位移相同时顺电相能量始终高于铁电相能量,这样当温度从高温降到居里温度以下时,BTO 会从顺电相转变到铁电相. 而当在晶胞中掺入氢原子后,两条能量曲线中的顺电相能量比铁

电相能量低 0.74 eV. 晶胞中含单个氢和 8 个氢原子时所计算的总能量变化也给出相应的结论,这样

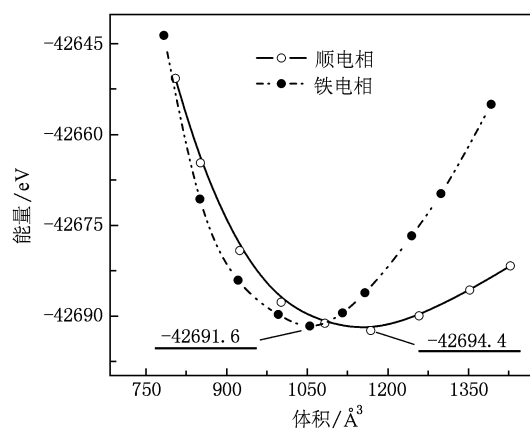


图 2 含氢 BTO 总能量  $E$  和超胞体积  $V$  的关系

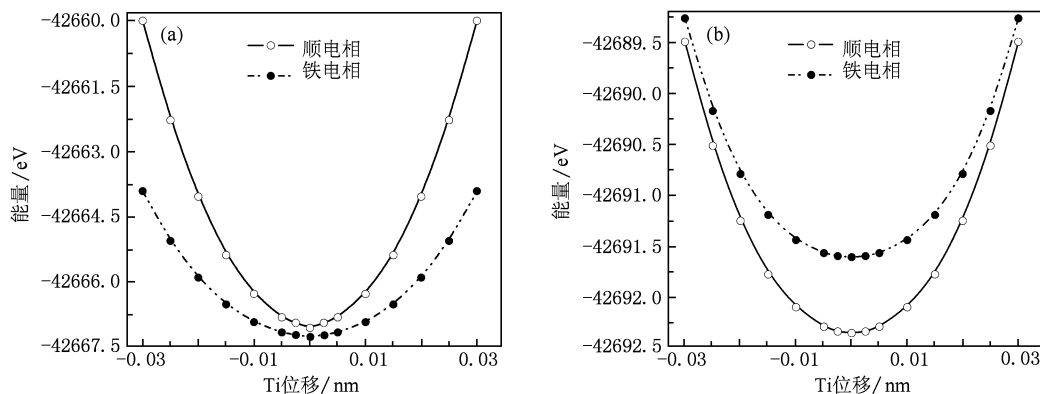


图 3 BTO 晶体能量随 Ti 原子位移的变化曲线 (a) 无氢模型, (b) 含氢模型

含氢 BTO 经历从高温降到室温的退火过程会趋于形成顺电相. 从图中还可以看出, 当氢进入结构后, 顺电相或铁电相平衡体积下体系的能量均表现为进一步降低.

图 4 为 BTO 无氢和含氢模型的(010)面电荷密度分布, 从图中可以看出由于氢的引入使得 H 与 O4 间的电子云发生了交叠, 并进而影响了 Ti2-O4 间的电子云分布, 使得 Ti—O 键的相互作用较无氢时明显减弱. 而 Ti2 离子和 O4 离子间强的轨道杂

化是其铁电稳定性的必要条件<sup>[24—27]</sup>. 因此 H-O 间的共价相互作用阻碍了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  从顺电相到铁电相的相变. 表 3 为  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电相下的原子间电子云重叠布居数和键长变化, 可以看出 H-O4 之间的重叠布居数为 0.63, O—H 键长为 0.0976 nm, 非常接近自由  $\text{OH}^-$  的键长 0.097 nm, 而 Ti2-O4 和 Bi2-O2 间的电子云重叠布居数均为正数并明显减少, 键长变长, 说明 c 轴方向的 O—H 键的偶极作用使 Ti2 与顶部 O3 之间的电子云布居数明显增加, 键长变

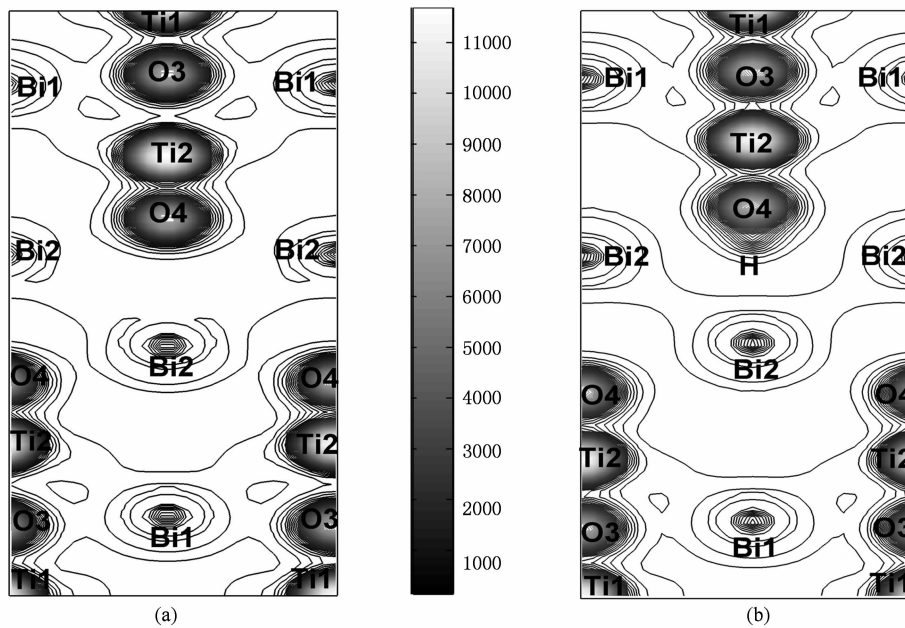


图 4  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电相(010)面电子密度图( $z$  从 0 到 0.5) (a)无氢模型, (b)含氢模型

表 3 铁电相  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  原子间电子云重叠布居数和键长的变化

键	无氢模型		含氢模型	
	电子云重叠布居数	键长/nm	电子云重叠布居数	键长/nm
Ti1-O1	0.52	0.1914	0.50	0.1996
Ti1-O3	0.46	0.1993	0.56	0.1916
Ti2-O3	0.24	0.2308	0.44	0.1973
Ti2-O4	0.73	0.1796	0.53	0.1911
Ti2-O5	0.44	0.1961	0.44	0.2017
Bi1-O1	-0.04	0.2961	-0.01	0.2923
Bi1-O3	0.15	0.2719	-0.07	0.2831
Bi1-O5	0	0.2503	0.04	0.2472
Bi2-O2	0.18	0.2303	0.11	0.2336
Bi2-O4	0.22	0.2904	—	—
H-O4	—	—	0.63	0.0976

短,即 Ti2 原子向平衡中心位移;另一方面,平行  $ab$  平面的 Ti1—O1, Ti2—O5 之间的布居数和键长没有明显的变化,这会导致 Ti—O 八面体正负电荷中心趋于重合;从而导致  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的铁电性减弱.

为了分析掺氢后铁电晶体各原子间的作用力变化,采用键价理论计算铁电相掺氢前后各原子键价和的变化. 已知一个离子的键价<sup>[28]</sup> ( $S_{ij}$ ) 由下式给出:

$$S_{ij} = \exp[(l_0 - l_{ij}/B)], \quad (1)$$

其中  $l_0$  是键价  $S_{ij} = 1$  时的单价键长,  $l_{ij}$  是两个原子  $i, j$  间的键长,  $B$  为普适参数 (0.037 nm),  $l_0$  和  $B$  是数据库中的实验参数<sup>[28]</sup>, Ti—O, Bi—O 和 H—O 的键价参数  $l_0$  分别为 0.1815, 0.2094 和 0.0882 nm. 键价和规则认为,氧化态为  $V_i$  的中心原子  $i$  形成  $j$  个键的键价之和 ( $V_i$ ) 满足

$$V_i = \sum_j S_{ij}, \quad (2)$$

根据表 3 铁电相 BTO 晶体中不同 Ti—O, Bi—O 的键长可计算出原子的净键价. 结果表明在掺入氢后  $V_{\text{Ti2}}$  由 4.01 变为 3.74, 这个键价值低于标准  $\text{Ti}^{4+}$  的电荷值, 即氢进入后使  $\text{Ti}_2\text{O}_6$  八面体结构中 Ti—O 键变长, 这种欠键特征表明在八面体中 Ti2—O 键的相互作用减弱. 对于 Ti1 粒子,  $V_{\text{Ti1}}$  由 4.30 变为 3.97, 在未掺入氢的铁电相晶体中 Ti1 与周围  $\text{O}^{2-}$  形成超键, Ti1—O 键较短使得  $\text{Ti}_1\text{O}_6$  八面体结构中存在压缩应力, 氢的掺入使该应力减小; 而  $V_{\text{Bi1}}$  和  $V_{\text{Bi2}}$  分别由 2.45 和 2.72 减小为 2.41 和 2.08, 它们均低于标准的  $\text{Bi}^{3+}$  的电荷值, 表现为欠键, 即 Bi1 和 Bi2 与周围  $\text{O}^{2-}$  的结合变弱. 这种内部势场构型的变化表现在电子结构的总态密度上是费米能级随着掺氢数量的增加相对上移, 能隙较无氢情况变窄, 如图 5 所示, 费米能级向导带移动使晶体的导电性能增强, 极化强度会大幅度降低, 由此导致了 BTO 铁电电容器的性能严重退化.

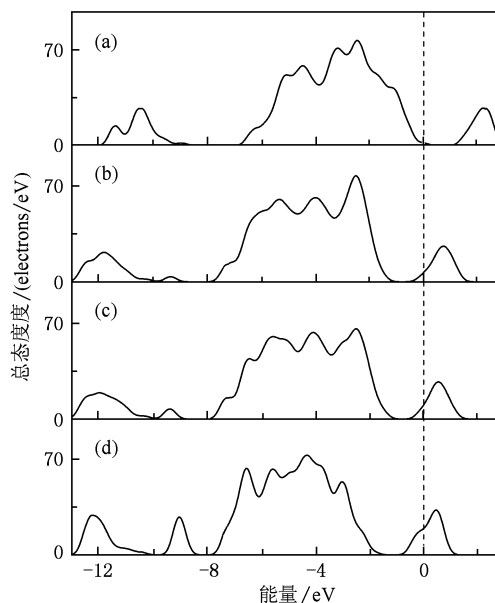


图 5 铁电相含氢晶体中不同掺氢数量 (a) 无氢情况, (b), (c), (d) 分别为每个晶胞含 1, 2, 8 个氢的总态密度图

## 4. 结 论

采用第一性原理对  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电体从顺电相到铁电相的相变过程中的氢阻碍机理进行了有益的探索. 计算结果表明: 含氢  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电相中各阳离子的键价普遍减小, (001) 方向 Ti—O 八面体正负电荷中心趋于重合, 氢氧之间较强的轨道杂化使它们趋于形成共价键; 晶格中氢氧键的钉扎效应使含氢顺电相能量低于铁电相能量, 说明氢的引入阻碍了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  从顺电相到铁电相的相变, 同时造成它的导电性能增强, 并由此推断其为含氢气氛退火过程中  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电性能下降的主要原因. 本文结果对于深入理解铁电材料在 forming gas 退火后铁电性能下降的微观机理具有参考价值.

- [1] Jia C H, Chen Y H, Zhang W F 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 113108
- [2] Scott J F 2007 *Science* **315** 954
- [3] Xu G C, Pan L, Guan Q F, Zou G T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3080 (in Chinese) [徐国成、潘玲、关庆丰、邹广田 2006 物理学报 **55** 3080]
- [4] Li J J, Yu J, Li J, Yang W M, Wu Y Y, Wang Y B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1246 (in Chinese) [李建军、于军、李佳、杨卫明、吴云翼、王耘波 2009 物理学报 **58** 1246]

- [5] Sun J B, Sun H, Wang W, Cai H, Chen X B 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4511
- [6] Wu Y Y, Wang X H, Li L T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037701
- [7] Park C H, Chadi D J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4717
- [8] Lee J K, Park Y, Chung I 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2724
- [9] Chon U, Kim K B, Jang H M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2450
- [10] Aggarwal S, Perusse S R, Tipton C W, Ramesh R, Drew H D, Venkatesan T, Romero D B, Podobedov V B, Weber A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1973

- [11] Aggarwal S, Perusse S R, Nagaraj B, Ramesh R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3023
- [12] Aurivillius B 1949 *Ark. Kemi.* **1** 499
- [13] Chu M W, Ganne M, Caldes M T, Gautier E, Brohan L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 014102
- [14] Subbarao E C 1961 *Phys. Rev.* **122** 804
- [15] Park B H, Hyun S J, Bu S D, Noh T W, Lee J, Kim H D, Kim T H, Jo W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1907
- [16] Park B H, Kang B S, Bu S D, Noh T W, Lee J, Jo W 1999 *Nature* **401** 682
- [17] Jovalekic C, Pavlovic M, Osmokrovic P, Atanasoska Lj 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1051
- [18] Seo S, Yoon J G, Kim J D, Song T K, Kang B S, Noh T W, Lee Y K, Kim Ch J, Lee I S, Lee J K, Park Y S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1857
- [19] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [20] Guan L, Li Q, Zhao Q X, Guo J X, Zhou Y, Jin L T, Geng B, Liu B T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5624 (in Chinese) [关丽、李强、赵庆勋、郭建新、周阳、金利涛、耿波、刘保亭 2009 物理学报 **58** 5624]
- [21] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [22] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Postnikov A V, Bartkowski St, Mersch F, Neumann M, Kurmaev E Z, Cherkashenko V M, Nemnonov S N, Galakhov V R 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11805
- [25] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [26] Shimakawa Y, Kubo Y, Tauchi Y, Asano H, Kamiyama T, Izumi F, Hiroi Z 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2791
- [27] Zhao Q X, Geng B, Wang S B, Bian F, Guan L, Liu B T, 2009 *Acta Phys. Chim. Sin.* **25** 183 (in Chinese) [赵庆勋、耿波、王书彪、关丽、刘保亭 2009 物理化学学报 **25** 183]
- [28] Brown I D, Altermatt D 1985 *Acta Crystallogr. B* **41** 244

## Effect of hydrogen on ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ during forming gas annealing\*

Zhao Qing-Xun<sup>†</sup> Ma Ji-Kui Geng Bo Wei Da-Yong Guan Li Liu Bao-Ting

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 28 January 2010; revised manuscript received 18 March 2010)

### Abstract

Degradation of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectricity during forming gas annealing is investigated by the first-principles method based on the density functional theory (DFT) the generalized gradient approximation (GGA). We calculate the variations of total energy with the displacement of Ti along the  $c$  axis, electron density and total density of states in hydrogen-free and hydrogenated models. The results show that the electron densities of Ti-O and Bi-O exhibit significant changes between the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectric phases for the hydrogenated and hydrogen-free cases, and the strong hybridization between H and O is favorable to the formation of a covalent bond. The total energy of ferroelectric phase for the hydrogenated case is bigger than that of paraelectric phase because hydrogen incorporation into the lattice has a direct effect on polarization pinning by possibly forming a hydroxyl bond. This demonstrates that hydrogen introduction during forming gas annealing hinders the phase transition of the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  from tetragonal paraelectricity to orthogonal ferroelectricity, and electrical conductivity of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  is increased. This may be an important factor causing severe degradation of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectricity.

**Keywords:** forming gas annealing, ferroelectric phase,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , first principles

**PACC:** 7125, 7120F, 7790

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60876055, 11074063), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, China (Grant No. 20091301110002), the National Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. E2009000207, E2008000620, 08B010), the Key Basic Research Program of Hebei Provincial Applied Basic Research Plan, China (Grant No. 10963525D).

<sup>†</sup> E-mail: zhaqx@hbu.edu.cn