

高等学校教材

半导体陶瓷及应用

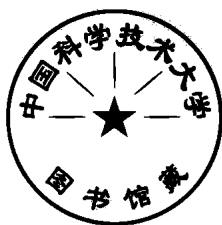
周东祥 张绪礼 李标荣 编著



华中理工大学出版社

半导体陶瓷及应用

周东祥 张绪礼 李标荣 编著



华中理工大学出版社

内 容 简 介

本书较系统地介绍了半导体陶瓷的有关理论、材料及应用等基本知识。从热力学及电子学的基本原理出发,论述了氧化物半导瓷的缺陷模型和电子传输过程等理论基础。在此基础上还讨论了热敏、电压敏、气敏、湿敏和光敏等半导瓷的导电机理、材料制备、电气性能等问题,为半导瓷材料及其敏感元件的制备、改性以及应用提供了基础。

本书是高等院校电子材料与器件、传感技术等专业的教材,也可供从事材料、电子、仪表、自动化等方面的工作人员参考。

半 导 体 陶 瓷 及 应 用

周东祥 张绪礼 李标荣 编著

责任编辑 傅岚亭

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山)

新华书店湖北发行所经销

武汉大学出版社印刷总厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 9.75 字数: 238 000

1991年6月第1版 1991年6月第1次印刷

印数: 1—2 000

ISBN 7-5609-0577-3/TM

定价: 2.55元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我部承担了全国高等学校、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力，有关出版社的紧密配合，从1978年至1985年，已编审、出版了两轮教材，正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要，贯彻“努力提高教材质量，逐步实现教材多样化，增加不同品种、不同层次、不同学术观点、不同风格、不同改革试验的教材”的精神，我部所属的七个高等学校教材编审委员会和两个中等专业学校教材编审委员会，在总结前两轮教材工作的基础上，结合教育形势的发展和教学改革的需要，制订了1986~1990年的“七五”（第三轮）教材编审出版规划。列入规划的教材、实验教材、教学参考书等近400种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委会直接组织进行。

这批教材的书稿，是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐，由编审委员会（小组）评选择优产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量，作出了不懈的努力。

限于水平和经验，这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之处，希望使用教材的单位，广大教师和同学积极提出批评建议，共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前 言

本教材系按机械电子工业部工科电子类专业教材1986年至1990年编审出版规划,由《电子材料与固体器件》教材编审委员会电子材料与器件编审小组征稿并推荐出版,责任编委恽正中教授。

本教材由华中理工大学周东祥副教授担任主编并执笔编写第一、二、三、四章,张绪礼教授编写第五、八章,李标荣教授编写第六、七章,电子科技大学恽正中教授担任主审。

本课程为电子材料与元件专业本科生必修课,参考学时数为50。

半导体陶瓷是近年来国内外发展十分迅速的功能陶瓷材料,特点是其电学参数(电阻、电容等)随环境物理量(热、电、光、气氛等)的变化而变化。利用这些特点制成的各类电子传感器,在国防、科技、工农业等各个领域得到了广泛的应用,并对电子计算技术起到了巨大的推动作用。

本书共分八章,分别详细论述了半导瓷缺陷化学的理论基础,热敏、电压敏、湿敏、气敏、光敏等半导体陶瓷材料的组成、结构、制备工艺及典型应用,并着重讨论了各种敏感陶瓷材料的导电机理及改性机理,与此同时注意了理论与实践的结合以及选材的新颖等。

由于编者水平有限,书中错误及遗漏在所难免,殷切希望广大读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 半导体陶瓷的缺陷化学理论基础	(1)
§ 1-1 概述.....	(1)
§ 1-2 半导体晶体的缺陷类型.....	(2)
§ 1-3 点缺陷的准化学反应和质量作用定律.....	(5)
§ 1-4 氧化物半导体的能带结构及与热力学参数的关系.....	(13)
§ 1-5 晶体中缺陷的平衡.....	(18)
§ 1-6 杂质对氧化物晶体中缺陷平衡的影响.....	(29)
§ 1-7 点缺陷浓度和温度的关系及平衡常数的确定.....	(34)
§ 1-8 半导体缺陷化学研究举例——不掺杂钛酸钡的缺陷模型.....	(38)
§ 1-9 晶体中点缺陷的扩散与动力学研究.....	(44)
第二章 正温度系数热敏半导体及其应用	(60)
§ 2-1 BaTiO_3 半导体的PTC效应.....	(61)
§ 2-2 BaTiO_3 半导体PTC效应的物理模型.....	(65)
§ 2-3 BaTiO_3 系PTC材料的制备.....	(78)
§ 2-4 PTC 元件的应用.....	(98)
第三章 负温度系数热敏半导体及其应用	(112)
§ 3-1 NTC热敏半导体的导电机理.....	(112)
§ 3-2 NTC热敏半导体材料.....	(118)
§ 3-3 NTC热敏电阻的制备.....	(128)
§ 3-4 NTC 热敏电阻的基本特性参数及应用.....	(134)
第四章 线性热敏半导体材料	(139)
§ 4-1 线性NTC热敏半导体材料及其机理.....	(139)
§ 4-2 Cd-Sb-W系LNTC材料的电性能.....	(146)

§ 4-3	线性PTC热敏半导瓷材料	(154)
§ 4-4	线性热敏电阻的应用	(158)

第五章 压敏半导体陶瓷及其应用 (164)

§ 5-1	半导体材料中的非线性伏安特性	(164)
§ 5-2	ZnO的晶体结构、能带结构和缺陷结构	(169)
§ 5-3	ZnO压敏电阻瓷的制备及其组成与结构	(173)
§ 5-4	ZnO压敏电阻瓷的导电机理	(181)
§ 5-5	ZnO压敏电阻器的电性质	(187)
§ 5-6	ZnO压敏电阻器的蜕变	(191)
§ 5-7	低压ZnO压敏电阻器	(196)
§ 5-8	非ZnO系陶瓷压敏电阻器	(203)
§ 5-9	压敏电阻器的应用	(207)

第六章 气敏半导瓷及其应用 (216)

§ 6-1	半导体陶瓷的气敏特性	(216)
§ 6-2	氧化锡型气敏半导体陶瓷	(218)
§ 6-3	氧化铁型气敏半导体陶瓷	(234)
§ 6-4	氧化铬型气敏半导体陶瓷	(240)

第七章 湿敏半导瓷及其应用 (247)

§ 7-1	湿度及其感测	(247)
§ 7-2	湿敏电阻的主要功能与特性指标	(249)
§ 7-3	湿敏半导瓷的典型特性	(250)
§ 7-4	湿敏半导瓷的感湿机理	(253)
§ 7-5	典型半导瓷湿敏元件	(264)
§ 7-6	半导瓷湿敏元件之应用	(280)

第八章 光敏半导体陶瓷及其应用 (285)

§ 8-1	光敏元件的物理基础——光电效应	(285)
§ 8-2	半导瓷光电导器件——光敏电阻器	(289)
§ 8-3	半导瓷光生伏特器件——陶瓷太阳能电池	(296)

第一章 半导体陶瓷的缺陷 化学理论基础

§ 1-1 概 述

半导体陶瓷,简称半导瓷,是电子陶瓷材料中一类非常重要的功能材料。一般是由一种或数种金属氧化物,采用陶瓷制备工艺制成的多晶半导体材料。这种半导体材料的特性与通常的单晶(例如锗、硅)半导体相比有很大的差别,因而研究方法及理论基础也不尽相同。这些差别归结起来有如下几点。

(1) 半导瓷的化学性质比较复杂,容易产生化学计量比的偏移,在晶格中形成固有点缺陷。这种点缺陷浓度不仅与温度及环境氧分压有关,而且与外来杂质浓度紧密相连。由于这些缺陷及杂质在禁带中形成附加施、受主能级,构成了材料半导化性质的重要来源,导致材料的电性能及工艺稳定性等都较难控制。

(2) 构成半导瓷的氧化物分子多数是离子键,这类材料中载流子的迁移机理较锗、硅等半导体更为复杂。这是由于导电电子和空穴与弹性谱中的极化支之间存在相互作用,因而必须考虑极化子的载流效应,这必将导致电子过程的复杂化。此外由于氧化物的离子性,其禁带宽度大,使某些半导瓷可在高温下使用,例如高温热敏材料及氧敏电阻材料等。再有,随着离子键的增加,晶格振动中光学支的散射作用加强,引起电子迁移率的下降,这些都会造成导电机理的复杂化。表 1-1 给出了几种半导体材料的禁带宽度 E_g , 电子迁移率 μ_e 与离子性比例的关系。

(3) 半导体陶瓷材料是多晶材料,存在晶界是其重要特征。由于晶界的化学、物理特性十分复杂,许多物理效应,例如 BaTiO_3 半导瓷的PTC效应, ZnO 半导瓷的压敏效应等都是晶粒

表1-1 半导体材料禁带宽度 E_g ，电子迁移率 μ_e 。

与离子性比例的关系

半导体材料	特性参数	离子性比例	E_g / eV	$\mu_e / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Ge Si		0	0.66~1.0	$10^3 \sim 10^4$
ZnO		0.62	3.3	10^2
MgO		0.84	8.0	10
LiF		0.92	12.0	10

边界引起的，这虽然给研究工作带来了许多困难，但也大大丰富了半导瓷的研究内容。

(4) 以上所述可知，采用经典的半导体理论来研究半导体陶瓷显然是不够的。通常采用缺陷化学的方法，利用热力学中的质量作用定律，研究各种缺陷浓度与温度及氧分压的关系，从中找出各种缺陷形成的热力学参数，对照能带论确定材料的各种电学参数。这里值得一提的是，各种缺陷浓度与环境条件的平衡必须在较高的温度下才能建立，因此热力学研究方法只是在高温下适用。为了弄清材料在常温下的物理性能，还必须采用动力学方法来研究缺陷在降温过程中的各种现象，这就需要研究与电子输运有关的缺陷的扩散现象。半导瓷的霍尔效应的测量是相当困难的，因此多采用测量电导及电动势相结合的方法进行研究。

§ 1-2 半导瓷晶体的缺陷类型

§ 1-2-1 晶体的缺陷

理想的晶体应该是：晶格完美有序，正常格点均被相应的原子占据，所有的价电子都在全部充满的价带中，所有的填隙位置都是空的。因此，凡是对上述定义的偏离都叫缺陷。严格来讲，

自然界中存在的实际晶体都不可能满足上述条件，即使在绝对零度下也是这样。各种外界条件的变化，例如机械力、温度、光照、气压等都可能使晶体产生缺陷。

§ 1-2-2 半导瓷晶体的缺陷类型^{〔1〕,〔2〕}

晶格缺陷主要有两类。

1. 位错、晶粒边界及表面

缺陷的尺寸较大，不能与晶格或周围环境建立平衡，这种缺陷对半导瓷的敏感特性（指对周围某种物理条件的依赖性）影响很大，这些将在以后的章节中结合具体材料进行讨论。

2. 点缺陷

缺陷的尺寸很小，可和晶体的原胞相比拟，且能与晶格及周围环境建立平衡。点缺陷又可分为原子缺陷、电子缺陷、极化子、激子、声子等。

原子缺陷包括固有原子缺陷及外来原子缺陷。固有原子缺陷有空格点、固有填隙原子及反结构缺陷等。这些原子缺陷又可分为中性原子缺陷（有效电荷为零）及电离原子缺陷（相对晶格存在有效电荷）。

电子缺陷包括准自由电子及准自由空穴。

§ 1-2-3 点缺陷的符号系统^{〔3〕}

本书采用克鲁格维克(Kröger-Vink)的符号系统。以MO型氧化物晶体为例，其中M表示金属元素，O表示氧，大写字母V代表空格点，小写字母e代表电子，小写字母h代表空穴。

位置用下标表示。例如 M_M 表示处在M子晶格中的M原子，下标i代表填隙位置，例如 M_i 代表金属填隙原子等。

电荷用上标表示， $\times$ 代表中性； $\cdot$ 代表正电荷； $'$ 代表负电荷。例如 $V_M^\times$ 代表一个中性金属空格点； $V_O^{\cdot\cdot}$ 代表二价电离的氧空格点，即在氧的空格点上移走一个二价氧离子形成的空格点。

浓度用 $[]$ 表示, 例如 $[V_O]$ 代表一价电离氧空位的浓度; 电子浓度用 n 表示; 空穴浓度用 p 表示。

图1-1~图1-4给出了MO晶体中各种缺陷的示意图。

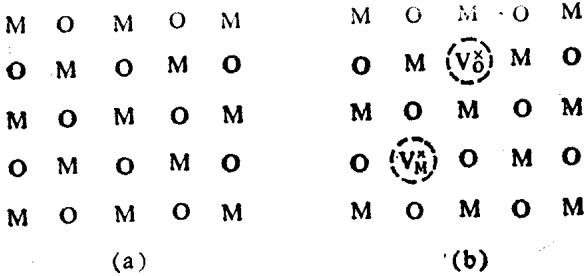


图1-1 MO晶体中的空格点

(a) 完美晶体; (b) 中性空格点 V_O^x , V_M^x

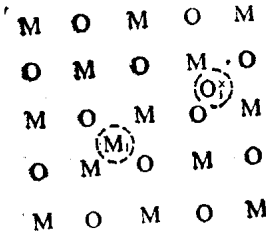


图1-2 MO晶体中的中性填隙
原子 M_i^x 和 O_i^x

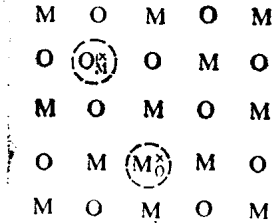


图1-3 MO晶体中的中性反
结构缺陷 O_M^x 和 M_O^x

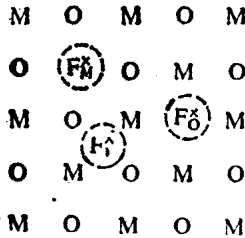


图1-4 进入MO晶格中的外来原子缺陷 F_M^x , F_O^x 及 F_i^x

§ 1-3 点缺陷的准化学反应和质量作用定律^[3]

§ 1-3-1 准化学反应

晶格中因原子和离子的热涨落形成各种点缺陷的过程，可借助于某种化学反应式来描述。为区别一般的化学反应，称这种反应为准化学反应。写出准化学反应式的规则如下：

(1) MO晶体的子晶格M中的格点数应等于子晶格O中的格点数，而格点的总数可以变化。

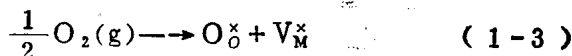
(2) 反应过程中，当某种子晶格的格点数（例如O）增加或减少时，另一种子晶格数（例如M）也应相应增加或减少，以始终如一地满足规则1。例如氧原子从气相(g)中进入MO晶体中的反应式为：



上式表示氧子晶格的格点数增加了1个，而M子晶格的格点数没有增加，这就违反了规则1，因此必须增加虚反应式：



两式相加可得：



式(1-3)表示O格点数与M格点数同时增加了1个，这就符合晶体中存在的真实情况。

(3) 写缺陷反应式必须遵守质量守恒，即反应式两边的质量总和应相等，其中空格点质量为零。

(4) 如果晶体中存在填隙原子，应在反应式中引入填隙空格点。例如金属原子从气相进入MO晶体的填隙位置，相应的过程应写成：



如果晶体中没有填隙原子，则不需要引入填隙空格点。

(5) 在描述电离原子缺陷和电子缺陷形成的准化学反应时，必须符合晶体中的电中性条件，即晶格中带负电荷的质点总数与带正电荷的质点总数相等。例如晶格中单电离的金属空格点浓度为 $[V_M']$ ，双电离的金属空格点浓度为 $[V_M'']$ ，电离氧空格点的浓度为 $[V_O']$ 和 $[V_O'']$ ，准自由电子及准自由空穴的浓度分别为 n 和 p ，则电中性条件为：

$$n + [V_M'] + 2[V_M''] = p + [V_O'] + 2[V_O''] \quad (1-5)$$

上述五项规则在书写点缺陷的准化学反应方程式时必须严格遵守，在此基础上才能使用质量作用定律来对各种缺陷的浓度进行定量的分析研究。

§ 1-3-2 质量作用定律

点缺陷理论的基本出发点是把含有各种缺陷的晶体看成是理想的固溶体，即把晶体中正常格点看成是溶剂，而把点缺陷看成是溶质，两者处于平衡状态。这样，缺陷化学理论即可看成是化学中有关溶液的热力学和统计理论的相当直接的推广。但这里应该注意的是应用质量作用定律的前提是忽略点缺陷之间的相互作用。为此应用质量作用定律必须满足下面两个条件：

(1) 小的化学计量比偏移，即要求缺陷浓度足够低；

(2) 电子气或空穴气是非简并的。

下面从点缺陷引起系统自由能的变化来讨论质量作用定律的推导过程。

根据热力学定律，在恒定外压下系统每一个自发过程都伴随着自由能的下降。即当温度恒定时，必有：

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta S < 0 \quad (1-6)$$

式中， Δg 为吉布斯 (Gibbs) 自由能变化； Δh 为系统的焓变； ΔS 为熵变。

在恒定外压下焓的变化为:

$$\Delta h = \Delta u + p\Delta V \quad (1-7)$$

式中, Δu 为内能的变化; p 为压力; ΔV 为晶体体积的变化。

由于点缺陷的形成不会引起晶体体积的变化, 故有:

$$\Delta h \approx \Delta u \quad (1-8)$$

即焓的变化大致与晶体内能的变化相等。换句话说, 系统的焓变等于外界使系统产生缺陷所作的功。

系统的熵变是由组态熵 S_o 和振动熵 S_v 两部分组成。组态熵表明晶体中缺陷分布的随机性, 可表为:

$$S_o = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1-9)$$

式中, N 是晶体中某种子晶格的格点数; n 为缺陷数目; k 为玻尔兹曼常数。

振动熵是由原子振动情形决定的。

由式 (1-6) 可知, 产生 n 个缺陷时, 系统自由能的变化为:

$$\begin{aligned} \Delta g &= g(N, n) - g(N, 0) \\ &= n\Delta H - nT\Delta S_v - kT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \end{aligned} \quad (1-10)$$

式中, ΔH 、 ΔS_v 分别为产生一个缺陷引起的系统的焓变和振动熵变。

图 1-5 为系统自由能随缺陷浓度变化的曲线。显见, 当缺陷

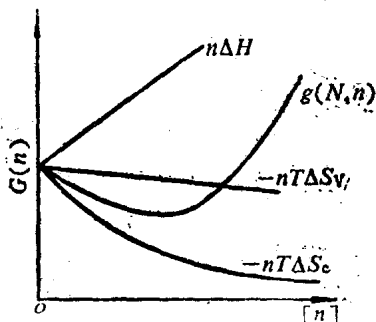


图1-5 吉布斯自由能与缺陷浓度的关系

变化到某一数值时, 系统的自由能最低。换句话说, 在一定条件下, 使系统自由能最低的缺陷为占优缺陷, 前提是系统的缺陷数目极小时才有效。

结构元素的化学势, 类似于均匀混合物, 其定义为:

$$\xi_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, \dots, n_j} \quad (1-11)$$

式中, ξ_i 是第 i 种元素的化学势; g 是系统的吉布斯自由能; p 是压力; T 是温度; n_i 是第 i 种结构元素的数目。

假定 MO 晶体中: N_1 为子晶格 M 中的格点数; N_2 为子晶格 O 中的格点数; n_M 为子晶格 M 中的原子数; n_O 为子晶格 O 中的原子数; n_1 为子晶格 M 中的空格点数; n_2 为子晶格 O 中的空格点数; 显然应有:

$$N_1 = n_M + n_1 = N_2 = n_O + n_2 \quad (1-12)$$

令含有 n_1, n_2 个中性空格点的晶体和不含空格点的晶体的自由能分别表示为:

$$g(n_M, n_O, n_1, n_2)$$

$$\text{及} \quad g(n_M, n_O, 0, 0) \quad (1-13)$$

根据式 (1-11) MO 晶体中的中性原子缺陷, 例如 M_M 的化学势为:

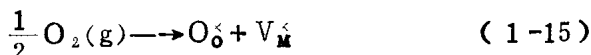
$$\xi_M = \left[\frac{\partial g(n_M, n_O, n_1, n_2)}{\partial n_M} \right]_{p, T, n_O, n_1, n_2} \quad (1-14)$$

应当指出, 用式 (1-11) 定义化学势, 表示当系统中第 n_i 个组元增加一个时引起的系统自由能的变化, 且温度、压力及其它组元均保持不变。事实上这与晶体中的真实变化情况并不相符, 因系统中某一组元的变化, 必然导致其它与之有关的组元的相应变化, 以满足两种子晶格中格点数相等的条件。因此, 晶体中中性原子缺陷的化学势称为虚化学势。

下面以 MO 晶体形成 $V_M^\times$ 和 $V_O^\times$ 为例来推导准化学反应式的质

量作用定律。

这类空格点的形成可用下列化学反应表述。



式(1-15)表示晶体周围的氧原子进入氧的子晶格,而在晶体表面形成一个金属原子空格点。式(1-16)表示晶体内部的金属原子及氧原子移动至晶体表面,而在晶体内部产生一对空格点。上述过程引起自由能的变化为:

$$\begin{aligned} \Delta g &= g(n_\text{M}, n_\text{O}, n_1, n_2) - g(n_\text{M}, n_\text{O}, 0, 0) \\ &= \Delta g' + [n_1(\Delta H_1) - T\Delta S_1] + [n_2(\Delta H_2) - T\Delta S_2] \end{aligned} \quad (1-17)$$

式中, $\Delta g'$ 是由于氧原子进入晶格引起的系统自由能的变化; ΔH_1 是形成一个 $\text{V}_\text{M}^\times$ 的焓, 相当于一个 M 原子从晶格内部格点移到表面格点所作的功; ΔH_2 是形成一个 V_O 的焓, 相当于一个氧原子从晶格内部格点移到表面格点所作的功; ΔS_1 , ΔS_2 分别是由于 $\text{V}_\text{M}^\times$ 、 $\text{V}_\text{O}^\times$ 引起的熵变; 熵变又可写成振动熵与组态熵的形式, 即

$$\Delta S_1 = n_1(\Delta S_{\text{v},1}) + k \ln \frac{N_1!}{n_1!(N_1 - n_1)!} \quad (1-18)$$

$$\Delta S_2 = n_2(\Delta S_{\text{v},2}) + k \ln \frac{N_2!}{n_2!(N_2 - n_2)!} \quad (1-19)$$

式中, $\Delta S_{\text{v},1}$ 和 $\Delta S_{\text{v},2}$ 分别是由于一个 V_M 和 $\text{V}_\text{O}^\times$ 引起的晶体振动熵的变化。

用斯特林公式:

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (1-20)$$

将式(1-18)及式(1-19)展开,并代入式(1-17)中,整理得:

$$g(n_\text{M}, n_\text{O}, n_1, n_2) = g(n_\text{M}, n_\text{O}) + n_1[\Delta H_1 - T(\Delta S_{\text{v},1})]$$

$$\begin{aligned}
& + n_2 [\Delta H_2 - T(\Delta S_{\nabla_2})] - kT [N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2 \\
& - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2 - (N_1 - n_1) \ln (N_1 - n_1) \\
& - (N_2 - n_2) \ln (N_2 - n_2)] \quad (1-21)
\end{aligned}$$

$$\text{式中 } g(n_M, n_O) = g(n_M, n_O, 0, 0) + \Delta g' \quad (1-22)$$

$g(n_M, n_O)$ 表示在一定温度下, MO晶体中所有正常格点上的金属原子和氧原子的总的吉布斯自由能, 其中包括结合进晶格的氧原子引起的自由能的变化量。

把式(1-21)代入式(1-14), 并注意到式(1-12), 求得正常格点上金属原子的虚化学势:

$$\xi_M = \left[\frac{\partial g(n_M, n_O)}{\partial n_M} \right]_{T, P, n_O, \dots} + kT \ln x_M \quad (1-23)$$

中, $x_M = n_M / N_1$ 是MO晶格中 M_M^0 原子占有格点的比率。

$$\text{令 } \xi_M^0 = \left[\frac{\partial g(n_M, n_O)}{\partial n_M} \right]_{T, P, n_O, \dots} \quad (1-24)$$

ξ_M^0 表示当温度一定时, 不含空格点的MO晶体, 即当 $x_M = 1$ 时, M_M^0 原子的虚化学势, 称之为 M_M^0 原子的标准虚化学势。由于化学势的物理意义是系统每增加一个组元引起的系统自由能的变化, 故化学势又可表示为:

$$\xi_M^0 = \Delta H_M - T(\Delta S_{\nabla_M}) \quad (1-25)$$

式中 ΔH_M 为一个M原子引入到表面晶格引起的焓变, 它等于从无穷远处把一个M原子移到表面晶格格点上所作的功, 称之为标准焓。 ΔS_{∇_M} 是引入一个M原子引起的晶体振动熵的变化。

用同样的方法可以导出MO晶体中 O_O^0 原子, 空格点 $V_M^{\times}$ 和 $V_O^{\times}$ 的虚化学势 ξ_O^0 、 ξ_1 和 ξ_2 的表达式:

$$\xi_O = \xi_O^0 + kT \ln x_O \quad (1-26)$$

$$\xi_1 = \xi_1^0 + kT \ln x_1 \quad (1-27)$$

$$\xi_2 = \xi_2^0 + kT \ln x_2 \quad (1-28)$$

式中, ξ_O^0 、 ξ_1^0 、 ξ_2^0 分别是恒温恒压下, 当 $x_O = 1$ 、 $x_1 = 1$ 、