DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.2269

中子探测用 $LiInSe_2$ 晶体生长及表征

张哲人[1],朱孟花[1,2],徐亚东[1,2]

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072;2. 西北工业大学 材料学院,陕西 西安 710072)

摘　要:$LiInSe_2$ 晶体是一种可在室温下探测热中子的新型半导体中子探测材料。本文采用低温合成法,获得大量高纯多晶 $LiInSe_2$ 原料,通过改进生长工艺得到了高质量的红色 $LiInSe_2$ 晶体。通过研究晶体的透过率、夹杂相等,表征了晶体的生长质量,测试晶体对 α 粒子的响应来研究晶体进行中子探测的可能性。结果表明,晶体的红外透过率为 75%,禁带宽度为 2.3 eV,夹杂相密度达到 2 900 个/cm^2,夹杂相的尺寸在 1～10 μm 左右。测得电阻率在 5×10^{11} Ω·cm 左右,对 α 粒子的能量分辨率为 55%。

关键词:热中子探测;$LiInSe_2$;晶体生长;α 粒子响应

中图分类号:O78　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)01-0043-06

Growth and Characterization of $LiInSe_2$ Crystal for Neutron Detection

ZHANG Zheren[1], ZHU Menghua[1,2], XU Yadong[1,2]

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: $LiInSe_2$ crystals are a new type of semiconductor neutron detection material that can detect thermal neutrons at room temperature. In this paper, we synthesized a large number of high purity $LiInSe_2$ polycrystals by a low temperature synthesis method, and obtained high quality red $LiInSe_2$ crystals by improving the growth process. The growth quality of the crystal was characterized by studying the transmittance and inclusion equality of the crystal, and the possibility of neutron detection was also studied by testing the response of the crystal to α particles. The results show that the infrared transmittance of the crystal is 75%, the width of the band gap is 2.3 eV, the density of the inclusion phase is 2 900/cm^2, and the size of the inclusion phase is approximately 1~10 μm. The measured resistivity is approximately 5×10^{11} Ω cm, and the energy resolution for α particles is 55%.

Key words: thermal neutron detector; $LiInSe_2$; crystal growth; α response

随着中子探测技术的发展,中子探测在中子成像[1]、核反应堆[2]、太空探测[3]等领域被广泛应用。^3He 气体探测器是目前常规的中子探测器,而由于 ^3He 资源的日益短缺[4],研究新型中子探测材料,开发新型的中子探测器在实际应用中具有重要意义[5]。其中,半导体探测器具有体积小、响应速度快、空间分辨率高、工作环境要求低等优点,具有广阔的发展前景。$^6LiInSe_2$ 晶体作为新型半导体中子探测材料,具有集反应层与运输层于一体的优点,克服了传统半导体探测器的限制[6],其理论中子探测效率可以达到 100%[7]。同时,晶体还具有高的体电阻率[8],信噪比良好、高的 ^6Li 密度,良好的 n/γ 分辨能力等优点,成为目前已知性能最佳的含 Li 半导体热中子材料。$LiInSe_2$ 晶体的生长主要分为多晶料合成和单晶生长 2 部分,其中多晶料的合成主要有直接法和两步法。直接法[9-10]是将 Li、Se、In 单质直接混合,加热至熔点之上后保温,最后得到多晶原料。两步法是先一步合成二元化合物,再添加另一组分单质得到多晶原料,例如 Ma 等[11]先合成 LiIn,然后用 LiIn 与 Se 蒸气反应得到多晶原料。2015 年,Ma 等[12]采用定向凝固

收稿日期:2022-09-05

基金项目:核电安全监控技术与装备国家重点实验室开放课题(K-A2021.418);凝固技术国家重点实验室自主研究课题(2022-TS-07);国家自然科学基金(U2032170,62104194)

作者简介:张哲人,1998 年生,硕士生.研究方向:晶体生长与半导体器件研究.电话:13319187970, Email:1729188763@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者:朱孟花,1987 年生,博士,副教授.研究方向:新型半导体材料制备及光电性能研究.电话:18171240539, Email: mhzhu@nwpu.edu.cn

引用格式:张哲人,朱孟花,徐亚东.中子探测用 $LiInSe_2$ 晶体生长及表征[J].铸造技术,2023,44(1):43-48.

ZHANG Z R, ZHU M H, XU Y D. Growth and characterization of $LiInSe_2$ crystal for neutron detection[J]. Foundry Technology, 2023, 44(1): 43-48.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

法生长得到了较大的 ϕ20 mm×70 mm 的深红色晶体。2016 年，Gueorguiev 等[13]使用布里奇曼法得到了 ϕ16 mm×55 mm 的黄色晶体，并测试了晶体对中子和伽马射线的响应。2017 年，Jia 等[14]使用优化的布里奇曼法，利用石墨坩埚也得到了 ϕ16 mm×55 mm 的黄色晶体。

半导体探测器的载流子输运特性会受到晶体内部缺陷的严重影响。然而，由于 Li 元素化学活性较强，Se 元素蒸气压较高以及 In_2Se_3 易挥发等的特点，在晶体合成及生长过程中，Li、Se 元素的损失难以控制，这导致生长态晶体难以维持化学计量比，生长重复性差[15-16]。化学计量比偏移[17]会导致晶体内部存在大量缺陷，从而影响晶体载流子输运特性，使得探测器的工作性能不佳。本文通过调控原料配比，采用低温合成法[18]一步合成高纯多晶 $LiInSe_2$ 原料，然后采用布里奇曼法生长 $LiInSe_2$ 晶体；通过调整生长参数及降温过程提高晶体生长质量，并对晶体进行了光学、电学表征及 α 粒子响应测试。

1 实验材料与方法

1.1 $LiInSe_2$ 多晶料合成

选用高纯单质 Li(4N)、In(6N)和 Se(6N)作为原料，在 Li:In:Se 为 1:1:2 的基础上，加入适当过量的 Se 与 Li(本文采用 3%Li、2%Se(摩尔百分比))。称取一定量的原料后，分为 3 部分依次装入内壁经过抛光后的石墨坩埚中，由于金属 Li 极其活泼，容易与氧气、水蒸气发生反应，装料过程在手套箱中进行。再将石墨坩埚装入石英坩埚中，抽真空到 5×10^{-5} Pa 进行封装。改进了石墨坩埚，加入膨胀石墨垫片来增加坩埚气密性，能够有效阻止 Li、Se 蒸汽逸出。在单温区盘管炉中进行合成，以一定的升温速率加热到 250、500、670 ℃，并分别保温一段时间，再以 50 ℃/h 的速度加热到 925 ℃，并摇摆 30 h，随后降温。合成曲线延长了原料在低温阶段的保温时间，使原料能够在低温下反应完全，通过 Li-Se 键和 In-Se 键来固定 Se 和 Li 单质，从而减少 Se 和 Li 的损失，并避免游离 Se 单质蒸发导致蒸气压突然增大而爆管。因此合成多晶原料效率较高，单次可合成 40~100 g。

1.2 $LiInSe_2$ 晶体生长

采用垂直布里奇曼法生长了 $LiInSe_2$ 晶体。将合成的 $LiInSe_2$ 多晶料研磨后，装入内壁镀有碳膜的石英坩埚中，碳膜可以较好地防止石英坩埚受到腐蚀，坩埚前段设计为倒圆锥状来进行自由选晶。抽真空过程中可以加热坩埚，用来去除多晶料中残余的 Se 单质及挥发物。生长在实验室自行研制的双温区长晶炉中进行，上下炉分别设定为 1 000、770 ℃，使生长点附近能够保持大约 10 ℃/cm 的温度梯度。将热电偶绑在坩埚尖端处，用以实时监测坩埚顶端的温度，将坩埚整体置于冷区，上下炉缓慢开始升温，并同时达到设定温度。到温后保温 4 h 等待温场稳定，随后缓慢升至过热点保温 3 h，再缓慢下降到生长点保温 1 h 后开始生长，生长速度为 0.375 mm/h。生长完成后根据设定步骤逐步降到室温。

2 实验结果及讨论

2.1 多晶料合成以及晶体生长结果

采用上述的低温合成法进行了多次的多晶料合成工作，成功率达到 100%，合成的多晶 $LiInSe_2$ 原料大多数为红色，少数情况会得到黄色多晶 $LiInSe_2$ 原料，如图 1 所示。采用垂直布里奇曼法进行了晶体生长，成功生长出直径为 15 mm，长度为 55 mm 的红色 $LiInSe_2$ 晶体，如图 2 所示。生长态的 $LiInSe_2$ 晶体主要有红色和黄色，颜色的变化是由于晶体内部的缺陷导致[19]，后续的退火处理可以改善这种缺陷[20]，改变晶体颜色。多晶料的颜色变化与生长态的晶体颜色变化机理相同，都是由于化学计量比偏差所导致的，组分中的 Se 元素偏高而 Li 元素偏低，导致晶体在降温过程中会析出富 Se 夹杂相，夹杂相的禁带宽度较小对光会有额外的吸收导致吸收边红移，从而在宏观上显现出红色。而少数得到黄色多晶 $LiInSe_2$ 原料的情况，经过观察发现，坩埚外壁几乎未受到侵蚀，呈现透明状态。这说明内部的

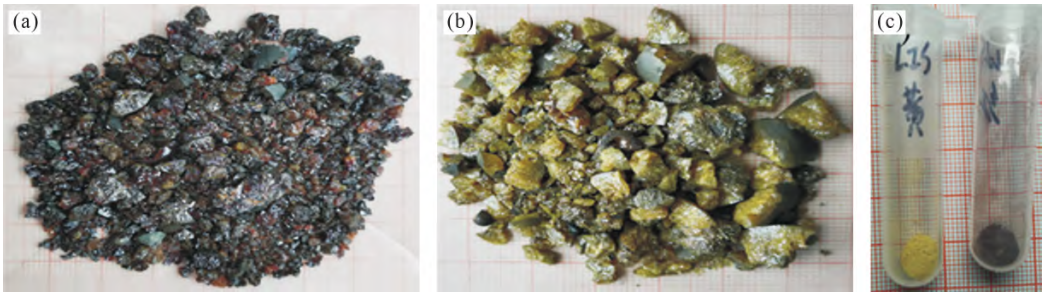


图 1 $LiInSe_2$ 多晶原料：(a) 红色多晶料，(b) 黄色多晶料，(c) 两种多晶料粉末

Fig.1 $LiInSe_2$ polycrystal: (a) red polycrystal, (b) yellow polycrystal, (c) two kinds of polycrystalline powder

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

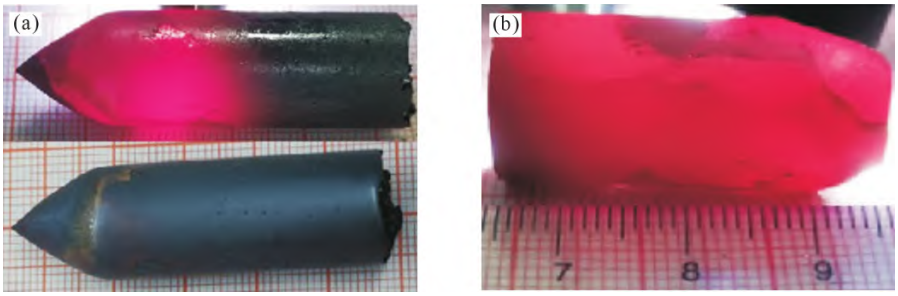


图 2　处理前后的红色 $LiInSe_2$ 晶体：(a) 处理前，(b) 切割处理后

Fig.2　Red $LiInSe_2$ crystal: (a) before treatment, (b) after cutting treatment

Li 元素几乎没有损失，得到的 $LiInSe_2$ 原料符合化学计量比。

2.2　物相分析

取少量晶体研磨成粉末进行 XRD 测试。本文采用 D/max-2500 台式 X 射线衍射仪对合成的 $LiInSe_2$ 多晶粉末进行物相分析，来确定是否合成的高纯 $LiInSe_2$ 多晶体。使用 Cu 靶作为 X 射线源，测试时采集间距为 0.02°，扫描速率 10(°)/min，采集范围为 5°~85°。测试结果如图 3 所示，将所得的 XRD图谱与 $LiInSe_2$ 标准卡片进行对比，可以看到 2 个图谱吻合较好，说明我们得到了纯度较高的 $LiInSe_2$ 晶体。

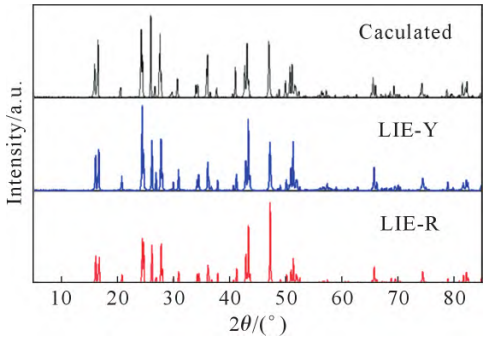


图 3　$LiInSe_2$ 晶体 XRD 图谱

Fig.3　XRD patterns of the $LiInSe_2$ crystal

2.3　透过光谱分析

红外透过光谱可以在一定程度上表征晶体的性能，定性分析晶体的均匀性和结晶质量。晶体中的杂质、沉淀相的吸收和散射，声子的吸收与自由载流子吸收，以及表面的散射都会影响晶片在红外波段的透过率。图 4(a)为晶体的红外透过光谱，在 2.5~10.0 μm 的范围内，晶体头部和中部的晶片透过率较为接近，为 75%左右，晶体后端的透过率会稍微降低。这是由于晶体尾部微米尺度的沉淀相密度及尺寸增大，微米尺度的沉淀相造成整体透过率的下降。3 条曲线在 10 μm 处较强烈地吸收和 14 μm 的全吸收分别可以归因于三声子吸收及双声子吸收[21]。

通常，UV-Vis-NIR 波段的吸收主要是由于电子在能级之间的跃迁所导致的。对于半导体来说，不同的材料对应着不同的吸收边，我们可以用 Tauc 公式拟合它的光学禁带宽度，如式(1)所示：

$$\alpha=\frac{A(h\nu-E_g)^{\gamma}}{h\nu} \tag{1}$$

式中，α 为材料的吸收系数；$h\nu$ 为光子的能量；A 为常数，是有关半导体材料折射率的函数；E_g 为半导体的光学禁带宽度；γ 是表征电子跃迁机制的指数，对于直接带隙的 $LiInSe_2$ 晶体而言，取值为 1/2。

对晶体不同部位的晶片进行了对比测试，结果如图 4(b)所示。晶体内部不同部位透过图谱吸收边略微不同，且透过曲线也存在差异，这可能是由于晶体内部富 Se 沉淀相密度差异造成的。由于富 Se沉淀相的禁带宽度较小，会在长波波段(如 1.98~2.15 eV 附近的红光波段)对光具有强烈地吸收，从而使晶体透过光谱的吸收边红移，富 Se 沉淀相的密度以及尺寸大小差异都导致透过光谱出现变化，通过拟合得到晶体的光学禁带宽度在 2.3 eV 左右。

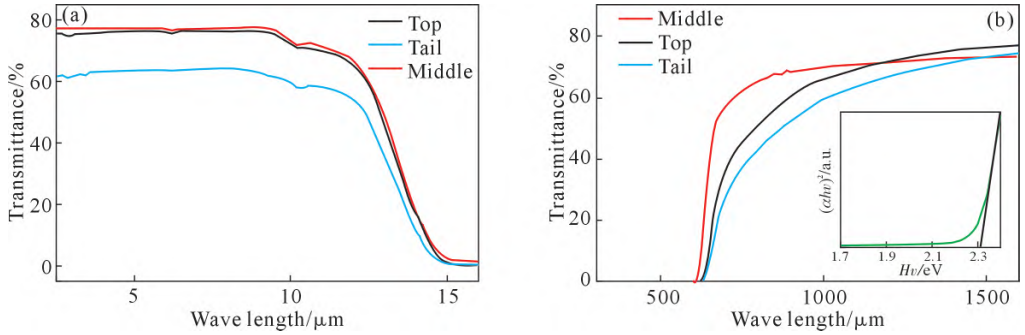


图 4　$LiInSe_2$ 晶体：(a) 不同位置的红外透过光谱，(b) 紫外–可见–近红外透过光谱以及 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系拟合结果

Fig.4　$LiInSe_2$ crystal: (a) infrared transmission spectra at different positions, (b) UV-Vis-NIR infrared transmission spectra and the Tauc plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.4 红外成像分析

晶体中的夹杂相周围容易富集大量的点缺陷和位错，影响晶体的均匀性，而夹杂相本身作为一种散射中心，影响载流子的迁移和定向运动，降低其电学性能。我们选取了晶体中部的晶片，对其进行红外成像测试，分析其内部富 Se 沉淀相的密度、分布及尺寸大小。由图 5 可知，晶片中存在大量微米级的宏观夹杂相，晶片的夹杂相的密度达到 2 900 个/cm^2，夹杂相的尺寸在 1~10 μm 左右。

2.5 *I–V* 测试

核辐射探测器用晶体材料通常都需要具有较宽的禁带宽度以得到高电阻，从而降低漏电流，并提高信噪比。在 $LiInSe_2$ 晶片上利用真空蒸镀的方式蒸镀了 4 mm×4 mm 的金电极，用光刻胶保护后在 30% H_2O_2(体积分数)溶液中钝化 10 min，使用安捷伦 4155C 半导体参数分析仪测试晶片的 *I-V* 曲线，测试结果如图 6 所示。晶片的 *I-V* 曲线线性良好，说明形成了较为理想的欧姆接触。通过式(2)计算晶体的电阻率:

$$I=\frac{SV}{L\rho} \tag{2}$$

式中，I 为测试得到的电流值；V 为外加偏压；L 为晶片厚度；S 为电极面积；ρ 为晶片的电阻率。

对得到的 *I-V* 图线进行线性拟合，即可得到晶片的电阻率为 5×10^{11} Ω·cm 左右。由此可见，生长得到的 $LiInSe_2$ 晶体都具有高电阻的特点，能够减小漏电流，提高信噪比。高电阻能使探测器在工作时耐受更大的偏压，使电路收集到更多的感应电荷，从而提高载流子的收集效率与探测效率。从头部往后的晶片电阻率总体呈上升趋势。在通常情况下，我们认为电阻率越高，漏电流越低且信噪比越高，然而，由于沉淀相从头部到尾部尺寸与密度不断增大，而沉淀相等缺陷作为散射中心，阻碍了载流子的迁移，降低了载流子迁移率，从而导致电阻率上升。在作为探测器使用时，沉淀相会使分辨率恶化，降低探测性能。

2.6 α 粒子响应

$\mu\tau$ 积(载流子的迁移率与寿命积)是衡量辐射探测材料探测性能的重要指标，一般会用 α 粒子能谱响应测试来进行测定。对于 $^6LiInSe_2$ 热中子探测器而言，探测器探测热中子时，晶体中的 ^6Li 原子会吸收热中子并释放高能的 α 粒子和氚核，实际上 $^6LiInSe_2$ 热中子探测器探测的是 α 粒子和氚核，所以利用 α源来测定 $^6LiInSe_2$ 探测器的探测性能更有实际意义。

通过测试得到了晶体的能谱响应图，如图 7 所示，选取结晶质量较好的晶片的能谱响应图及拟合结果，对于电子输运信号的分辨率为 55%，相应的 $(\mu\tau)_e=1.97\times10^{-4}$ cm^2/V。而空穴输运时并没有观察到全能峰，这可能是微米尺度的夹杂相对空穴的俘获较强，导致空穴输运性能极差。对于 $LiInSe_2$ 探测器来说，目前的晶体质量制作成探测器后，得到的分辨

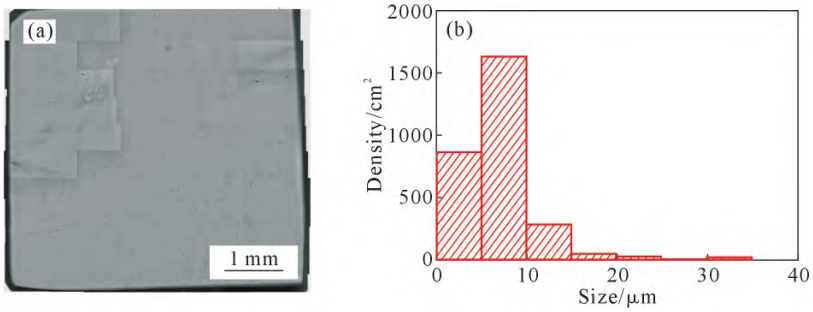


图 5 $LiInSe_2$ 晶体：(a) $LiInSe_2$ 晶体的红外成像照片，(b) 晶片中夹杂相的尺寸密度分布图

Fig.5 $LiInSe_2$ crystal: (a) the IR images of the $LiInSe_2$ crystal, (b) the size distribution of microscale inclusions in the wafers of $LiInSe_2$

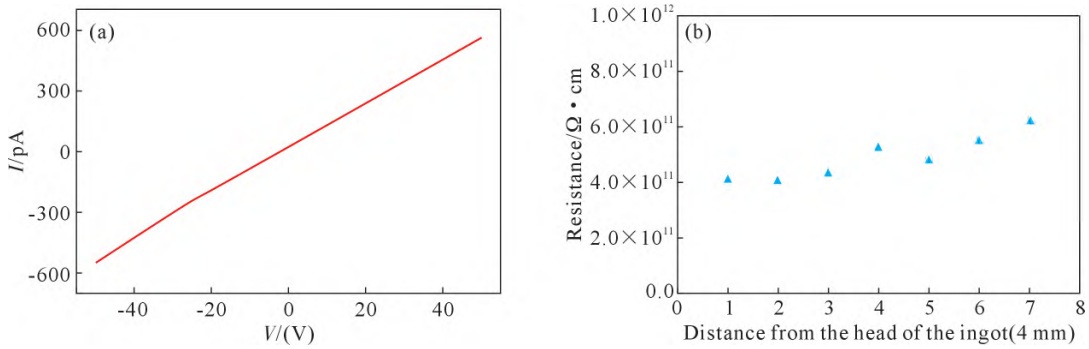


图 6 $LiInSe_2$ 晶体：(a) $LiInSe_2$ 晶体的 *I-V* 曲线，(b) 不同部位晶片的电阻率

Fig.6 $LiInSe_2$ crystal: (a) *I-V* curve of $LiInSe_2$, (b) resistance of $LiInSe_2$ wafers with different positions

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

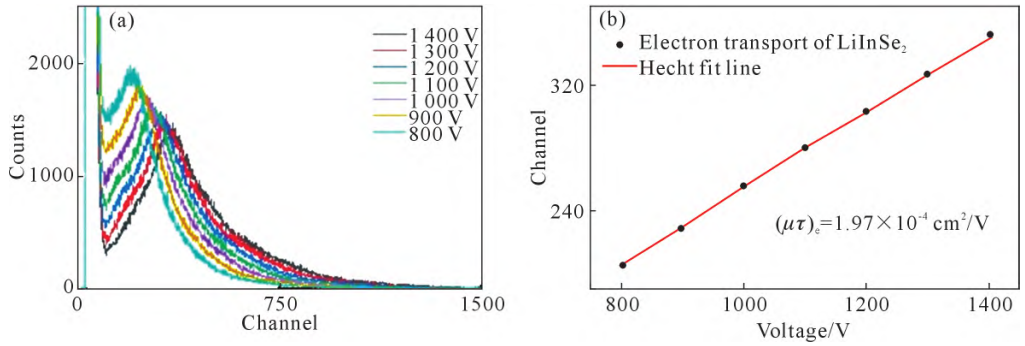


图 7　$LiInSe_2$ 晶体：(a) $LiInSe_2$ 晶体在不同偏压下的能谱图，(b) 通过 Hecht 方程拟合得到的 $LiInSe_2$ 晶体的$(\mu\tau)_e$

Fig.7　$LiInSe_2$ crystal: (a) alpha particle pulse height spectra of $LiInSe_2$ as a function of bias voltage, (b) $LiInSe_2$ electron mobility-lifetime product $(\mu\tau)_e$ through single carrier Hecht equation fitting

率不佳，还需要继续改进优化生长工艺，调控晶体内部缺陷密度，得到更高质量的 $LiInSe_2$ 晶体。

3　结论

本文首先探索了 $LiInSe_2$ 晶体的生长工艺，利用低温合成法成功合成高纯 $LiInSe_2$ 多晶料，并采用垂直布里奇曼法生长得到了红色 $LiInSe_2$ 晶体。随后对生长态 $LiInSe_2$ 晶体的光电性能进行了测试，并利用 ^{241}Am@5.48 MeV α 粒子放射源对 $LiInSe_2$ 探测器的性能进行了表征。得到如下结论：

(1)采用低温合成法，使 3 种单质原料在低温下反应完全，减少在合料过程中 Se 的挥发量和 Li 蒸汽与石英坩埚的反应量，能够更好地控制 $LiInSe_2$ 多晶原料的化学成分，合成得到了红色与黄色 2 种多晶原料。

(2)采用垂直布里奇曼法，并在石英坩埚内壁镀碳膜以避免原料与坩埚的反应。通过调整生长参数成功获得了完整的红色 $LiInSe_2$ 晶体，降低了晶体生长的成本。

(3)利用红外透过光谱和紫外－可见－近红外透过光谱，发现得到的红色 $LiInSe_2$ 晶体光学禁带宽度为 2.3 eV，从头部到尾部随着距离增加，透过率与禁带宽度逐渐降低，这主要是沉淀相尺寸与密度的影响导致；利用红外透过成像分析得到了晶片的沉淀相尺寸大小主要为 1~10 μm 左右，晶片的夹杂相密度达到 2 900 个/cm^2。

(4)生长得到的 $LiInSe^2$ 晶体具有高电阻和较为良好的光电响应特性，经过测试，晶体的电阻率达到 5×10^{11} Ω·cm，能够降低探测器的漏电流，提高信噪比。晶体对 241Am@5.48 MeVα 放射源的能量分辨率可以达到 55 %，拟合得到的电子迁移率与寿命积为 1.97×10^{-4} cm^2V^{-1}。

参考文献：

[1] FUJINE S, YONEDA K, KAMATA M, et al. Application of imaging plate neutron detector to neutron radiography[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics, 1999, 424(1): 200-208.

[2] CARSON M J, DAVIES J C, DAW E, et al. Neutron background in large-scale xenon detectors for dark matter searches[J]. Astroparticle Physics, 2004, 21(6): 667-687.

[3] HENNINGS-YEOMANS R , AKERIB D S. A neutron multiplicity meter for deep underground muon-induced high energy neutron measurements[J]. Research Section A: Accelerators, Spectrometers, 2006, 574(1): 89-97.

[4] KOUZES R T. The ^{3}He Supply Problem[M]. Pacific Northwest National Lab, 2009.

[5] KOUZES R T, ELY J H, ERIKSON L E, et al. Neutron detection alternatives to ^{3}He for national security applications[J]. United States: Detectors and Associated Equipment, 2010, 623(3): 1035-1045.

[6] GUEORGUIEV A, HONG H C, TOWER J, et al. Semiconductor neutron detectors: Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XVIII[C]. San Francisco: International Society for Optics and Photonics, 2016. 9968.

[7] BELL Z W, BURGER A, MATEI L, et al. Neutron detection in $LiInSe_2$: Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XVII[C]. San Francisco: International Society for Optics and Photonics, 2015. 9593.

[8] TUPITSYN E, BHATTACHARYA P, ROWE E, et al. Single crystal of $LiInSe_2$ semiconductor for neutron detector[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101: 202101.

[9] YELISSEYEV A P, DREBUSHCHAK V A, TITOV A S, et al. Thermal properties of the midinfrared nonlinear crystal $LiInSe_2$ [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(7): 3659-3665.

[10] MAGESH M, ARUNKUMAR A, VIJAYAKUMAR P, et al. Investigation of optical property in $LiInSe_2$ single crystal grown by Bridgman Stockbarger method using stepper translations for mid IR laser application[J]. Optics & Laser Technology, 2014, 56: 177-181.

[11] MA T H, ZHANG H C, ZHANG J J, et al. Preparation and optical properties of $LiInSe_2$ crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 448: 122-127.

[12] MA T H, ZHU C Q, LEI Z T, et al. Growth and characterization of

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$LiInSe_2$ single crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2015, 415: 132-138.

[13] GUEORGUIEV A, HONG H, TOWER J, et al. Semiconductor neutron detectors[J]. Proceedings of the SPIE, 2016, 9968: 99680P.

[14] JIA N, WANG S P, GAO Z C, et al. Optimized growth of large-sized $LiInSe_2$ crystals and the electric-elastic properties[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(1): 5875-5880.

[15] VIJAYAKUMAR P, MAGESH M, ARUNKUMAR A, et al. Investigations on synthesis, growth, electrical and defect studies of lithium selenoindate single crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 388: 17-21.

[16] TUPITSYN E, BHATTACHARYA P, ROWE E, et al. Lithium containing chalcogenide single crystals for neutron detection[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 393: 23-27.

[17] LI Y L, ZHAO X, CHENG X F. Point defects and defect-induced optical response in ternary $LiInSe_2$ crystals: First-principles insight[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(52): 29123-29131.

[18] GUO L J, XU Y D, ZHENG H J, et al. Stoichiometric effects on the photoelectric properties of $LiInSe_2$ crystals for neutron detection[J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(5): 2864-2870.

[19] VASILYEVA I G, POCHTAR A A, ISAENKO L I. Origin of the solid solution in the $LiInSe_2$-In_2Se_3 system [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2014, 220: 91-96.

[20] 熊希希. 红外非线性光学晶体 $LiInSe_2$ 的生长,退火与缺陷研究[D]. 山东:山东大学,2020.
XIONG X X. Study on growth, annealing and defects of infrared nonlinear optical crystal $LiInSe_2$[D]. Shandong: Shandong University, 2020.

[21] PETROV V, ZONDY J J , BIDAULT O, et al. Optical, thermal, electrical, damage, and phase-matching properties of lithium selenoindate[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2010, 27(9): 1902-1927.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net