

文章编号: 1004-4353(2020)04-0321-05

Ce³⁺ 共掺杂 BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺ 荧光粉的 发光性质及其能量传递机理

宁航, 田莲花*

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 采用高温固相法合成了 BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺, Ce³⁺ 荧光粉, 并对其发光性能和能量传递机理进行了研究. 研究表明: 由于 Tb³⁺ 离子的 4f⁸→4f⁷5d¹ 跃迁, 使得 BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺ 的激发带中心位于 230 nm 处. 共掺杂 Ce³⁺ 离子后, BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺ 的激发光谱出现了明显的红移, 在 240~320 nm 范围内的宽带激发归因于 Ce³⁺ 离子的 4f→5d 跃迁. 由于 Ce³⁺ 与 Tb³⁺ 离子发生了能量传递, 使得 BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺, Ce³⁺ 中 Tb³⁺ 离子的⁵D₄→⁷F_J (J=6、5、4 和 3) 发射峰的发光强度比未掺杂 Ce³⁺ 离子时提高了约 15 倍. 因此, 制备的 BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺, Ce³⁺ 荧光粉可望在照明、显示器件等应用中具有良好的应用价值.

关键词: 高温固相法; 荧光粉; Ce³⁺ 离子; 发光性能

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

Luminescence properties and energy transfer mechanism of Ce³⁺ co-doped BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺ phosphor

NING Hang, TIAN Lianhua*

(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺, Ce³⁺ phosphor was synthesized by high temperature solid state reaction, and the luminescent properties and energy transfer mechanism from Ce³⁺ to Tb³⁺ were investigated in this paper. The research results show that the absorption band of BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺ was centered at 230 nm due to the 4f⁸→4f⁷5d¹ transition of Tb³⁺ ions. With co-doped Ce³⁺ ions into BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺ phosphor, the excitation band showed obviously red shift. The wide-band absorption in the range of 240-320 nm was attributed to the 4f→5d transition of Ce³⁺ ions. Compared with Ce³⁺ ion free BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺, the emission intensity was increased about 15 times due to the energy transfer from Ce³⁺ to Tb³⁺. So BaZn_{1.06}Al_{9.94}O₁₇: Tb³⁺, Ce³⁺ could be a valuable phosphor for lamp or display applications.

Keywords: high temperature solid state reaction; phosphor; energy transfer; luminescence properties

0 引言

近年来, 荧光粉在固态照明、显示器件、低强度红外成像、生物探测器等方面被广泛应用, 其相关研究也随之深入^[1-3]. 铝酸盐由于具有良好的热

稳定性和化学稳定性, 以及合成方便、成本低廉等优点, 因此常被作为荧光粉的基质^[4-6]. 目前, 已有许多稀土离子被用作荧光粉的激活剂, 尤其是三价的稀土离子. 在三价稀土离子中, Tb³⁺ 离子因比 Er³⁺ 离子具有更低的阈值泵浦功率, 比 Mn²⁺

收稿日期: 2020-09-15

* 通信作者: 田莲花(1972—), 女, 博士, 教授, 研究方向为发光学.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51362028); 吉林省科技发展计划项目(20130101035JC); 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20180893KJ)

离子具有更短的衰减时间^[7],因此其被认为是一种较为理想的荧光粉激活剂.但由于 Tb^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 4f$ 能级的禁带跃迁,导致其发光强度有所降低.为此,有学者通过引入敏化剂提高了 Tb^{3+} 离子的发光强度^[8-9].研究^[10-14]表明, Ce^{3+} 离子不仅能够发生 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁,在紫外区域形成较宽的吸收带,而且因 Ce^{3+} 离子的 $5d$ 轨道裸露在外,使得其发射带即可处于紫外光区,也可处于可见光区. Ce^{3+} 离子的上述特点使得其利于将其能量转移到其他共掺的激活剂离子中,因此 Ce^{3+} 离子可作为一种良好的敏化剂.基于以上研究,本文将 Ce^{3+} 离子作为敏化剂掺入 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$ 中,研究 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 的发光效果,并探讨 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递机理.

1 实验

1.1 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 的制备

采用高温固相反应法合成 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:$ 10 mol% Tb^{3+} , x mol% Ce^{3+} ($x=0,0.3,0.5,1,3,5$ 和 7) 荧光粉.首先根据化学计量比称重初始试剂 BaCO_3 (99.95%)、 ZnO (99.99%)、 Al_2O_3 (99.99%)、 Tb_4O_7 (99.99%) 和 CeF_3 (99.99%),然后将试剂混合并充分研磨(玛瑙研钵中),最后在空气气氛下 1530 °C 煅烧 2 h,冷却至室温即得样品.

1.2 样品表征

利用 Rigaku SmartLab SE 型 X 射线衍射仪测量样品的物相,测量时阳极金属为 Cu 靶, X 射线的波长为 1.54056 Å,步长为 0.01°(在 10°~90° 范围内).利用 Hitachi F-7000 荧光光谱仪测量样品的激发光谱和发射光谱,激发光源为 450 W 的 Xe 灯.利用 Vesta 软件绘制样品的结构图.

2 结果与讨论

图 1 为合成的 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}$ 晶体的结构图.由图 1 可以看出, $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}$ 是具有 $p63\text{-mmc}$ 空间群的六边形结构体系,晶格常数 $a=5.6127$ Å, $c=22.6232$ Å, $V=617.20$ Å³, $Z=2$ ^[15].当 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺入 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}$ 时,因二者的离子半径相似,所以 Ce^{3+} (1.14 Å)

和 Tb^{3+} (0.92 Å) 占据的是八配位的 Ba^{2+} 离子 (1.35 Å) 的格位^[16].

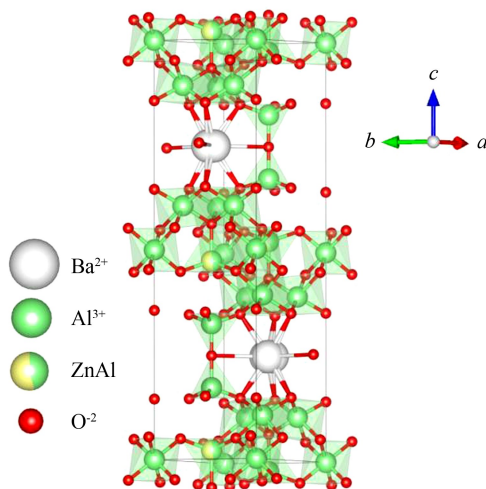


图 1 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}$ 晶体的结构图

图 2 为标准卡 ICSD (inorganic crystal structure database) #155525 和 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 的 XRD 图谱.由图 2 可以看出,样品的 XRD 图谱均与标准数据基本匹配,但存在少量的杂相.经分析表明,杂质相为 TbAlO_3 .为了考察 TbAlO_3 是否影响荧光粉的发光效果,在相同的实验条件下制备了 $\text{TbAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$,结果发现 $\text{TbAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 的发光强度远远低于 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$.因此,可判断 TbAlO_3 对 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 发光的影响较弱.

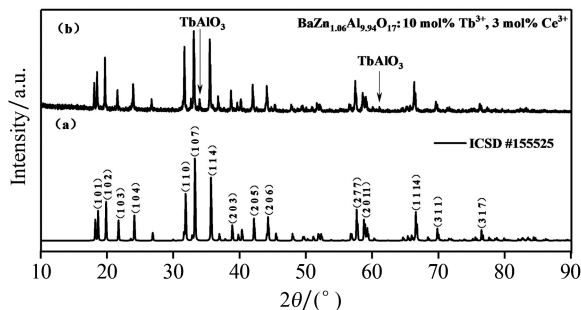


图 2 标准卡 ICSD #155525 和 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 的 XRD 图谱

由于单掺 10 mol% Tb^{3+} 离子样品的发光强度最强,因此本文在研究选取的 Tb^{3+} 离子的浓度为 10 mol%.图 3(a)为 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:$ 10 mol% Tb^{3+} , x mol% Ce^{3+} ($x=0,0.3,0.5,1,3,5$ 和 7) 的激发光谱图.由图 3(a)可以看出,样品的激发峰出现了明显的红移,且除了 Tb^{3+} 离子在

230 nm 处发生了 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 跃迁外,在 240~320 nm 范围内还出现了由 Ce^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁引起的宽激发带^[17]. 由于 Ce^{3+} 离子的 $f \rightarrow d$ 跃迁符合辐射跃迁的普用选择定则,因此它们具有较大的吸收截面^[18]. 当以 Tb^{3+} 离子的 544 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) 发射峰为监测波长时,在激发光谱中可观测到随着 Ce^{3+} 离子浓度的增加, Tb^{3+} 离子在 230 nm ($4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$) 处的激发带强度随之降低,而 Ce^{3+} 离子在 $4f \rightarrow 5d$ 的激发带强度则随之逐渐增强,该现象进一步证明 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 离子发生了能量传递^[19]. 图 3(b) 为 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$, $x \text{ mol}\% \text{Ce}^{3+}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 1, 3, 5$ 和 7) 的发射光谱图. 由图 3(b) 可以看出,当用 Ce^{3+} 离子在 275 nm ($4f \rightarrow 5d$) 处激发样品时,发射光谱中只出现 Tb^{3+} 离子的发射峰 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4$ 和 3))^[20], 并未出现 Ce^{3+} 离子的特征发射峰. 图 3(c) 表示的是 Ce^{3+} 离子浓度与样品发光强度间的关系. 由图 3(c) 可以看出,随着 Ce^{3+} 离子浓度的增加, $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$, $x \text{ mol}\% \text{Ce}^{3+}$ 的发光强度随之增加,当 Ce^{3+} 离子的浓度为 3 mol% 时样品的发光强度达到最强,此时样品的发光强度比未掺杂 Ce^{3+} 离子的样品提高了约 15 倍;之后,随着 Ce^{3+} 离子浓度的继续增加,样品的发光强度出现降低. 其原因是,随着 Ce^{3+} 离子浓度的增加, Ce^{3+} 离子间的间距逐渐减小,能量在 Ce^{3+} 离子能级间产生交叉弛豫,从而降低了从 Ce^{3+} 离子到 Tb^{3+} 离子的能量传递效率,进而降低了 Tb^{3+} 离子的发光强度^[21]. 以上结果表明,在 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$, Ce^{3+} 中, Ce^{3+} 离子为 Tb^{3+} 离子的敏化剂.

Ce^{3+} 离子向 Tb^{3+} 离子的能量传递过程如图 4 所示. 由图 4 可以看出, Ce^{3+} 离子吸收 275 nm 的紫外激发能后,其从基态 $4f$ 跃迁到激发态 $5d$. 由于 Ce^{3+} 离子的 $5d$ 能级和 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_3$ 能级的能量接近,因此 Ce^{3+} 离子吸收的激发能量能够通过非辐射共振传递到 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_3$ 能级上. 进而,能量可从 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_3$ 能级通过无辐射跃迁到 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4$ 能级,并最终到达 $^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4$ 和 3) 能级,从而使 Tb^{3+} 离子发射出绿光^[22].

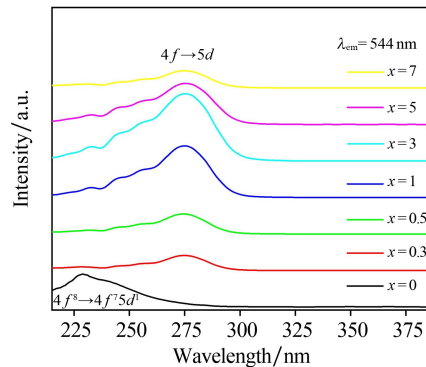
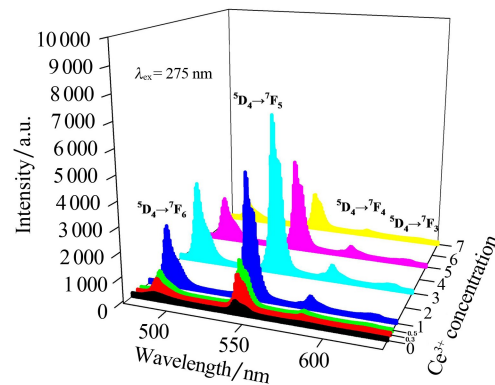
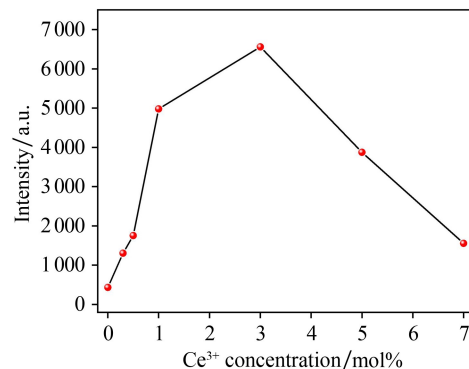
(a) $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$, Ce^{3+} 的激发光谱(b) $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$, Ce^{3+} 的发射光谱(c) Ce^{3+} 离子的掺杂浓度与样品发光强度间的关系

图 3 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$, Ce^{3+} 的激发光谱 (a)、发射光谱 (b) 和 Ce^{3+} 离子的掺杂浓度与样品发光强度间的关系 (c)

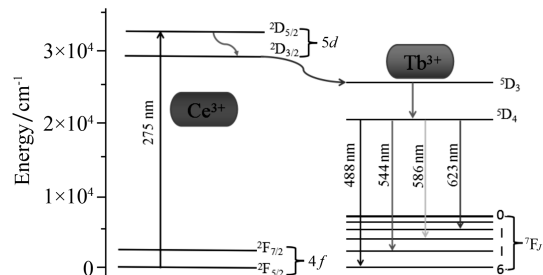


图 4 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$, Ce^{3+} 中 Ce^{3+} 向 Tb^{3+} 传递能量的能级跃迁图

在 275 nm 激发下, $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$, $x \text{ mol}\% \text{Ce}^{3+}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 1, 3, 5$ 和 7) 的 CIE (commission international de l'éclairage) 色坐标如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 共掺杂 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 离子的样品与单掺杂 Tb^{3+} 离子的样品相比, 共掺杂样品的 CIE 向绿色边缘移动, 且当改变 Ce^{3+} 离子掺杂浓度时, 样品的 CIE 色坐标无显著变化. 掺杂 Ce^{3+} 离子的浓度分别为 $x=0.3, 0.5, 1, 3, 5$ 和 7 时, 其对应的 CIE 坐标分别为 (0.252 8, 0.592 1)、(0.252 1, 0.577 0)、(0.249 2, 0.578 5)、(0.246 9, 0.570 1)、(0.254 4, 0.589 7) 和 (0.253 0, 0.594 0).

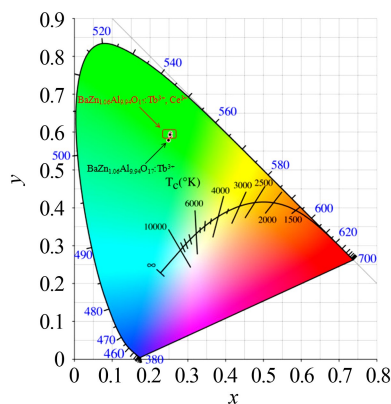


图 5 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 的 CIE 色坐标图

3 结论

本文利用高温固相法制备了 Ce^{3+} 掺杂的 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉材料. 研究表明, 由于 Ce^{3+} 离子的掺杂, 使得 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$, Ce^{3+} 荧光粉的激发带中心由 230 nm 红移至 275 nm. 因 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 间能够发生能量传递, 使 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$ 中 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=6, 5, 4$ 和 3) 发射峰的发光强度比未掺杂 Ce^{3+} 离子时提高了约 15 倍. 该结果表明本文制备的 $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 荧光粉可用于照明、显示器件等应用中.

参考文献:

[1] ABDEL-HAMEED S A M, MARZOUK M A. Employing one crystalline phase to gain different phosphor emissions for distinctive applications: preparation, crystallization and luminescence of

$\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ with different additions via glass ceramic technique [J]. Journal of Luminescence, 2018, 195: 67-78.

- [2] WANG C, ZHOU T, JIANG J, et al. Multicolor tunable luminescence based on $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ doping through a facile hydrothermal route [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(31): 26184-26190.
- [3] MULLEN T J, ZHANG M, FENG W, et al. Fabrication and characterization of rare-earth-doped nanostructures on surfaces [J]. ACS Nano, 2011, 5(8): 6539-6545.
- [4] CHANG C, MAO D, SHEN J, et al. Preparation of long persistent $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics and their luminescent properties [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2003, 348(14): 224-230.
- [5] AITASALO T, HIS J, JUNGNER H, et al. Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+} , RE^{3+} doped alkaline earth aluminates [J]. Journal of Luminescence, 2001, 94: 59-63.
- [6] LUITEL H N, WATARI T, TORIKAI T, et al. Luminescent properties of Cr^{3+} doped $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}/\text{Dy}$ blue-green and red phosphor [J]. Optical Materials, 2009, 31(8): 1200-1204.
- [7] LIANG P, LIU J W, LIU Z H. Controllable hydrothermal synthesis of $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ activated $\text{Zn}_8[(\text{BO}_3)_3\text{O}_2(\text{OH})_3]$ micro/nanostructured phosphors: energy transfer and tunable emissions [J]. RSC Advances, 2016, 6(92): 89113-89123.
- [8] KUO T W, CHEN T M. A green-emitting phosphor $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ with efficient energy transfer for fluorescent lamp [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(6): 216-220.
- [9] LIANG P. Co-existence phenomenon of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ and Tb^{3+} in Ce/Tb co-doped $\text{Zn}_2(\text{BO}_3)(\text{OH})_{0.75}\text{F}_{0.25}$ phosphor: luminescence and energy transfer [J]. Advanced Powder Technology, 2019, 30(5): 974-982.
- [10] GUO Q F, LIAO L B, XIA Z G. Luminescence properties and energy transfer in $\text{La}_6\text{Ba}_4(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors [J]. Journal of Luminescence, 2014, 145: 65-70.
- [11] SAWALA N S, OMANWAR S K. Study of energy transfer and spectral downshifting in Ce , RE ($\text{RE}=\text{Nd}$ and Yb) co-doped lanthanum phosphate [J]. Chemical Physics, 2017, 485: 9-12.
- [12] WU X L, JIAO Y H, REN Q, et al. Photoluminescence and energy transfer in $\text{Sr}_3\text{La}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$, Sm and $\text{Sr}_2\text{TiO}_4:\text{Sm}, \text{Eu}$ phosphors [J]. Optics & Laser Technology, 2018, 108: 456-465.
- [13] SHARMA G, GOSAVI S W, LOCHAB S P, et al. Studies on luminescence properties and energy

- transfer in Ce/Dy co-doped CaS nano-phosphors [J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132 (10): 2619-2625.
- [14] LAKSHMANAN A R, MADHUSOODANAN U, SUNDAR D, et al. A critique on the Ce to Mn energy transfer and sensitization of thermostimulated luminescence in $\text{CaSO}_4:\text{Ce}, \text{Mn}$ [J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 1998, 51 (4/6): 399-400.
- [15] NÖTZOLD D, WULFF H, JILG S, et al. Structure and optical properties under VUV excitation of Mn^{2+} doped Alkaline Earth Aluminate Phosphors [J]. *Physica Status Solidi*, 2006, 203 (5): 930-940.
- [16] NÖTZOLD D, WULFF H, JILG S, et al. Structure and optical properties under VUV/UV excitation of Eu^{2+} doped Alkaline Earth Aluminate Phosphors [J]. *Physica Status Solidi*, 2006, 203 (5): 919-929.
- [17] 曹铷, 田莲花. Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 在 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 基质中能量传递及发光特性研究 [J]. *发光学报*, 2017, 38 (4): 450-456.
- [18] LIN H H, LIANG H B, HAN B, et al. Luminescence and site occupancy of Ce^{3+} in $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ [J]. *Physical Review B*, 2007, 76 (3): 035117.
- [19] ZHANG X, HUANG Y, GONG M. Dual-emitting Ce^{3+} , Tb^{3+} co-doped LaOBr phosphor: luminescence, energy transfer and ratiometric temperature sensing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 291-299.
- [20] YANG L, ZHOU L Q, CHEN X G, et al. Hydrothermal synthesis of $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ microflowers and their luminescence properties [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 509 (9): 3866-3871.
- [21] WU X L, JIAO Y H, HAI O, et al. Photoluminescence, energy transfer, color tunable properties of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}, \text{Tb}$ phosphors [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, 730: 521-527.
- [22] ZHANG X G, WU Z C, MO F W, et al. Insight into temperature-dependent photoluminescence of $\text{LaOBr}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor as a ratiometric and colorimetric luminescent thermometer [J]. *Dyes & Pigments*, 2017, 145: 476-485.

(上接第 294 页)

- [2] VOLTERRA V. Variazionie fluttuazioni del numero dindividui in specie animal conviventi [J]. *Mem R Accad Naz Lincei*, 1926, 6 (2): 31-113.
- [3] HSU S B, HWANG T W. Global analysis of the Michaelis-Menten type ratio-dependent predator-prey system [J]. *Math Biol*, 2001, 42: 489-506.
- [4] LIAO X, OU YANG Z, XHOU S. Permanence of species in non-autonomous discrete Lotka-Volterra competitive system with delays and feedback control [J]. *Appl Math*, 2008, 211: 1-10.
- [5] 范猛, 王克. 一类具有 Holling H 型功能性反应的捕食者-食饵系统全局周期解的存在性 [J]. *数学物理学报*, 2001, 21A (4): 492-497.
- [6] FAN M, WANG Q, ZOU X, et al. Dynamics of a non-autonomous ratio-dependent predator-prey system [J]. *Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2003, 133 (1): 97-118.
- [7] 傅金波. 一类具有相互干扰的食饵-捕食者系统的定性分析 [J]. *系统科学与数学*, 2017, 37 (4): 1166-1178.
- [8] XIA Y H, CAO J, CHENG S S. Multiple periodic solutions of prelayed stage-structured predator-prey model with non-monotone functional responses [J]. *Comput Appl Math*, 2014, 258: 87-98.
- [9] 杨英钟. 具有阶段结构和反馈控制的非自治单种群系统的正周期解 [J]. *沈阳大学学报 (自然科学版)*, 2018, 30 (6): 511-515.
- [10] 陈凤德, 陈晓星, 张惠英. 捕食者具有阶段结构 Holling II 类功能性反应的捕食系统正周期解的存在性以及全局吸引性 [J]. *数学物理学报*, 2006 (1): 93-103.
- [11] WEI F, FU Q. Hopf bifurcation and stability for predator-prey systems with Beddington-DeAngelis type functional response and stage structure for prey incorporating refuge [J]. *Appl Math Model*, 2016, 40: 126-134.
- [12] SRINIVASU P, PRASAD B, VENKATESULU M. Biological control through provision of additional food to predators: a theoretical study [J]. *Theor Popul Biol*, 2007, 72: 111-120.
- [13] BAI Y Z, LI Y Y. Stability and Hopf bifurcation for a stage-structured predator-prey model incorporating refuge for prey and additional food for predator [J]. *Advances in Difference Equations*, 2019, 42: 1-20.
- [14] GAINES R E, MAWHIN T L. Coincidence Degree and Nonlinear Differential Equations [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1977.