镱铝共掺石英玻璃的制备及其发光特性的研究^{*}

韩 颖1) 侯蓝田1)2)* 夏长明1) 周桂耀1)2)3) 侯峙云1)3)

(燕山大学信息科学与工程学院,秦皇岛 066004)
 (燕山大学亚稳材料制备与科学重点实验室,秦皇岛 066004)
 (华南师范大学信息光电子科技学院,广州 510006)
 (2010年3月31日收到;2010年11月8日收到修改稿)

提出了一种新的溶液掺杂与非化学气相沉积(non-chemical vapor deposition, NCVD)熔融相结合的方法制备稀 土掺杂石英基玻璃,并采用该方法制备出组分为98SiO₂ - 0.5Yb₂O₃ - 1.5Al₂O₃wt%、折射率 n_D = 1.519 和密度 ρ = 2.62 g/cm³ 的镱铝共掺石英玻璃. 经实验测试表明:它的吸收区在850—1050 nm 波长,主峰位于978 nm,吸收次峰 位于919 nm;利用波长为978 nm 的激光对该玻璃样品进行激发,所产生荧光中心波长为1018 nm,荧光线宽71.8 nm. 本文还通过理论计算了掺镱石英玻璃的积分吸收截面,受激发射截面,荧光线宽,荧光寿命,饱和抽运强度,最 小抽运强度等参数. 测试结果表明此种掺杂石英玻璃具有良好的热稳定性和大的功率阈值,是超大功率掺杂光子 晶体激光器理想的增益介质.

关键词: 镱铝共掺石英玻璃, 溶液掺杂, 发光特性, 光子晶体光纤 PACS: 42.70. Hj, 42.55. Wd, 81.05.-t

1. 引 言

传统双包层光纤激光器采用镱铝共掺的石英 光纤. 镱离子激光器具有高效率, 光束质量好、宽的 吸收和发射范围等优点. 高的掺杂浓度可减少高功 率光纤激光器的光纤长度, 同时也有利于降低受激 拉曼散射和布里渊散射等非线性效应. 铝的掺入可 以解决稀土离子在石英玻璃中易于团聚等缺陷. 通 常采用气相沉积, 如改进的化学气相沉积(modified chemical vapor deposition, MCVD) + 溶液掺杂法或纳 米颗粒直接沉积(direct nano-particle deposition, DND)方法制备材料^[1-3], 虽然这些工艺相对成熟, 但是存在着系统复杂、昂贵, 掺杂浓度不高等缺点.

1996年,第一根光子晶体光纤(photonic crystal fiber, PCF)的诞生将光纤带入新的研究阶段^[4].独特的制备工艺和灵活的结构设计使其具有了许多新颖的特性,如无限单模,高双折射,高非线性,色散可调,大数值孔径,大模面积等等^[5,6].灵活简易的堆叠 – 拉丝工艺可使掺杂双包层结构光纤制备变得简单.

对于掺杂的 PCF,主要解决掺杂芯部材料的制 备、PCF 合理的结构设计和拉制.其中.PCF 的结构 设计已有相关工作[7-10],同时拉制工艺也已经相对 稳定[11,12]. 掺杂多组分玻璃虽具有良好的激光特 性[13-16],也出现多组分玻璃(也称软玻璃)为基质 使用挤压法制备的 PCF^[17],但是通常此类玻璃软化 点温度仅为几百度,即使是高熔点的多组分玻璃的 软化点仍然与石英玻璃存在较大差距,因此不能满 足掺杂 PCF 激光器超大功率的需求. 为此, 我们在 传统工艺的基础上开发了溶液掺杂 + 非 CVD 熔融 法. 此方法对比于传统掺镱光纤制备工艺(MCVD+ 溶液掺杂法或 DND) 而言, 具有制作简单灵活的特 点;结合 PCF 的堆叠 - 拉丝工艺, 更凸显出对于多 种不同结构掺杂 PCF 制备的灵活性,如大模面积下 保持单模传输、双包层数值孔径可调、极易实现偏 振输出,甚至多芯相干合成等,这些都对研制超大 功率掺杂 PCF 激光器极为有利. 就掺杂石英材料本 身而言,其热稳定性要远远好于高温熔融法制备的 多组分玻璃,并具有更大的激光阈值.使用此方法, 制备出具有良好物理特性和光学特性的镱铝共掺

*国家自然科学基金重点项目(批准号:60637010)和国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号:2010CB327604)资助的课题.

[†]通讯联系人. E-mail: HLT8068853@163.com

^{©2011} 中国物理学会 Chinese Physical Society

石英玻璃,可将其与包层石英玻璃管匹配来拉制石 英基质掺杂 PCF,为超大功率光纤激光器提供良好 增益介质,使大功率光纤激光器的研制提供可能. 同时,此工艺的成功,开辟了多种稀土离子单掺或 共掺石英玻璃制备的新途径,为其他掺杂石英玻璃 的制备提供了多种可能(包括掺杂稀土离子浓度和 组分的调节),因此为掺稀土光纤、石英玻璃等材料 更广泛的应用提供了有利保障.

2. 材料的制备与检测

2.1. 材料的制备

传统石英双包层的制备工艺(即 MCVD + 溶液 掺杂法),是在 MCVD 系统上形成多孔预制棒,将棒 取下通过配置溶液掺杂,干燥,再接入 MCVD 系统 中,进行熔缩形成预制棒.根据设计的光纤结构进 行磨抛预制件,拉制光纤时以低折射率聚合物作为 光纤的外包层和涂覆层^[18].2006 年 Liekki 公司^[2] 开发了一种纳米颗粒直接沉积的方法(DND),这种 方法同 MCVD 法类似,它的特殊之处是在 SiCl₄、稀 土成分和共掺物分别通一个特殊的热管直接通到 氢氧焰的炉子中.通过这种技术制备了均匀 Yb³⁺和 Al³⁺浓度均匀的样品.然而这些制备方法需要价格 昂贵的系统,制备工艺复杂,掺杂浓度较低.此外, 传统双包层光纤外包层为聚合物,聚合物的热稳定 性较差,在大功率系统中是不利因素.对于 PCF 而 言,按需求进行适当的结构设计后,简单堆叠 – 拉 丝即可制备出预制棒.对于同样的石英材料,仅需 内外包层空气孔尺寸和排列方式的变化就可进行 两个数值孔径的控制.这非常有利于高功率激光器 的制备.

对于 PCF 芯部材料而言,我们采取单独制备的 方案.参照传统石英双包层的制备工艺,自行开发 了非 CVD 熔融法制备高二氧化硅含量掺镱玻璃. 溶 液掺杂法是按配方精确称量六水合氯化镱和六水 合氯化铝粉末,使其先后溶于少量酒精溶液中,使 用磁力搅拌器使之成为均一透明溶液.按配方称量 超细(颗粒尺度在1μm左右)、高纯度(纯度为4N) 的二氧化硅粉末,分批次加入二氧化硅粉末,在此 过程中几次加入蒸馏水,使悬浊液始终处于搅拌状 态.浸泡半个小时后,蒸发水分得到干燥的、带有掺 杂离子石英粉末. 溶液掺杂法是将高纯度、高目数 二氧化硅粉末浸泡在带有掺杂离子酒精水溶液中, 充分搅拌浸泡后,蒸发水分得到干燥的、带有掺杂 离子石英粉末.随后进行的是氧化气氛下的脱水, 在高氧含量的气氛中,在1000℃的高温下进一步脱 水,此时发生的化学反应为

$$4AlCl_3 + O_2 = 2Al_2O_3 + 6Cl_2$$
,

$$4 \text{YbCl}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{Yb}_2 \text{O}_3 + 6 \text{Cl}_2.$$

使用氧化气氛下的加热方式对经过充分脱水的掺杂粉末进行熔融得到掺杂石英玻璃砣,切割加工后得到掺杂 PCF 用芯棒,具体流程如图1所示.



图1制备流程图

溶液掺杂工艺和小颗粒二氧化硅的使用可使 镱铝离子的掺杂达到相对的均匀.此外,使用酒精 水溶液进行溶液掺杂,酒精的良好挥发性可有效的 避免粉末的团聚.此外,采用氧化气氛下的高温熔 融优势在于温度场较均匀,无电极污染,气氛纯净, 制备的石英玻璃纯度高、几乎不含羟基、热损伤阈 值高,这些突出的性能恰好满足高功率激光器需 求.目前,已使用此种方法制备出透明的镱铝共掺 石英玻璃,样品切割成横截面 5 mm × 5 mm,长度 60—100 mm 玻璃棒,如图 2 所示.

2.2. 性能的检测

2.2.1. 物理参数

使用排水法测试密度,得到样品密度为2.62 g/ cm³,使用阿贝折射仪测试折射率为 n_D = 1.519.密 度和折射率都接近于纯石英玻璃,表明此种材料与



图 2 掺杂石英玻璃样品

PCF 包层所用的石英管的特性十分相似,有利于掺杂 PCF 的结构设计和拉制.

2.2.2. 光谱测试

我们使用荷兰 Avantes 公司的 AvaSpec-2048 型 光谱仪为来测定吸收光谱,其波长范围为 200— 1100 nm,卤钨灯作为光源.荧光光谱分别使用了美 国 Coherent 公司 Mirra 900 钛宝石激光器(激发波长 978 nm,功率 0.2 W),和德国 Dilas 公司产 Compact 100/200 型半导体激光器(功率可调谐)作为抽运 源,使用 AvaSpec-2048 光谱仪接收荧光. 2.2.3. 光谱测试结果

图 3 为 Yb³⁺离子掺杂石英玻璃样品吸收光谱, 由图可知:吸收主峰位于 978 nm,在 860—960 nm 范围有一较为弥散的吸收次峰,中心波长为 919 nm.在 Yb³⁺离子能级图中,978 nm 的吸收主峰对应 于基态²F_{7/2}和激发态²F_{5/2}两能级的最低 Stark 能态 之间的跃迁;而 919 nm 的吸收次峰对应于²F_{7/2}能级 的最低 Stark 子能级和²F_{5/2}能级的次 Stark 子能级之 间的跃迁.考虑到吸收主峰的波长,我们使用钛宝 石激光器(激发波长 978 nm,功率 0.2 W)激发样 品,测得的荧光光谱如图 4 所示,此图中,在 900— 1100 nm 的发光范围内,978 nm 的荧光峰被材料强 烈吸收,在 1018 nm 处出现了非常明显的荧光峰,荧 光线宽 71.8 nm. 吸收光谱和荧光光谱已初步显示 出良好的光学特性.

大功率光纤激光器要求增益介质应具有高的激光阈值,我们使用如图 5 所示装置进行 LD 激光器抽运下的荧光实验.其中,LD 为德国 Dilas 公司产 Compact 100/200 型半导体激光器(功率可调);耦合器的耦合效率为 90%;图中 DM 为二向色镜,其参数为:在 976 nm 波长附近透过率大于 90%,在 1010—1200 nm 波长范围反射率大于 99.8%.样品在 LD 为 5 W,15 W,25 W,35 W,45 W 功率照射下



图 4 978 nm 激发的荧光光谱

发出的荧光光谱由光谱仪分别记录下来,图6即为 LD为25W激发下的荧光光谱.LD在25W输出的 波长为972 nm,并未达到最佳的抽运波长(978 nm),如使用978 nm LD抽运应该具有高的荧光强 度(例如图4).将不同功率下的荧光峰强度绘制成 图7.由图7可知,随着抽运功率的增加荧光峰值呈 线性增长;此外,抽运光最高可达到100W,作用于 材料约10 min 仅有微弱的发热现象,未出现热损 伤.上述性质显示出此种掺镱石英玻璃样品激光损 伤阈值高,有成为大功率光纤激光器增益介质的 潜质.



图 5 测试装置图



3. 相关参数计算

掺杂 Yb³⁺离子激光玻璃的吸收截面(σ_{abs})、积 分吸收截面(Σ_{abs})、受激发射截面(σ_{emi})和荧光寿命 (τ_{f})是最基本的光谱参量^[14,15],其中

$$\sigma_{\rm abs} = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{Nl},$$
 (1)

$$N = \frac{\mathrm{wt}\%\rho N_{\mathrm{A}}}{M} \times 2\,,\tag{2}$$

式中 I_0 为入射光强度, I 为透射光强度, $\log(I_0/I)$ 为吸收系数, l 为样品厚度, N 为 Yb³⁺离子浓度(ions · cm⁻³), wt% 为 Yb₂O₃ 的质量百分比, ρ 为样品的密度(g·cm⁻³), N_A 为阿佛加德罗常数(6.022 × 10²³ mol⁻¹), M 为 Yb₂O₃ 的分子量.

将吸收截面 σ_{abs} 在整个吸收带内进行积分,就 得到 Yb³⁺离子的积分吸收截面

$$\Sigma_{\rm abs} = \int \sigma_{\rm abs}(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda \,. \tag{3}$$

受激发射截面 σ_{emi} 可以采用 F-L(Fuchbauer-Ladenburger)法和倒易法(Reciprocity Method, RM) 得到. F-L 法是根据自发辐射概率 A_{rad} 和荧光有效线 宽 $\Delta \lambda_{eff}$ 等参数求得.

自发辐射概率A_{rad}为

$$A_{\rm rad} = \frac{32\pi c}{3\,\overline{\lambda}^4} n^2 \Sigma_{\rm abs} \,, \tag{4}$$

式中 $\bar{\lambda}$ 为吸收带的平均波长,一般为主吸收峰波长,n为 $\bar{\lambda}$ 所对对应的折射率,c为光速.

受激发射截面 σ_{emi} 为

$$\sigma_{\rm emi} = \frac{4\Sigma_{\rm abs}}{3\Delta\lambda_{\rm eff}} = \frac{\lambda^4 A_{\rm rad}}{8\pi n^2 c \Delta\lambda_{\rm eff}},$$
 (5)

$$\Delta \lambda_{\rm eff} = \frac{\int I(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda}{I_{\rm max}},\tag{6}$$

式中 $\Delta\lambda_{eff}$ 为荧光有效线宽, $I(\lambda)$, I_{max} 分别为波长 λ 处荧光强度和峰值荧光强度.

倒易法是利用玻璃的吸收光谱来计算受激发 射截面的方法,适合于计算能级结构简单、荧光光 谱较弥散的稀土离子.由倒易法确定的受激发射截 面是波长的函数,仅取决于吸收光谱,与荧光光谱 测试结果无关,从而避免了荧光光谱测试中 Yb³⁺离 子基态再吸收引起的误差,其计算公式为

$$\sigma_{\rm emi} = \sigma_{\rm abs}(\lambda) \left(Z_1 / Z_u \right)$$

 $\times \exp\left[\left(\Delta E_{zl} - hc\lambda^{-1}\right)/kT\right],\qquad(7)$

式中 Z_1, Z_u 为配分函数,在常温下, Z_1/Z_u 近似为 Yb³⁺离子自发辐射跃迁基态能级和激发态能级简 并度之比4:3; ΔE_{z1} 为零线能量,即激发态² $F_{5/2}$ 和基 态² $F_{7/2}$ 两能级的最低 Stark 能量差,相当于 $hc\lambda_p^{-1}$.

荧光寿命 $\tau_{\rm f}$ 可由自发辐射跃迁概率 $A_{\rm rad}$ 算出

$$\tau_{\rm f} = \frac{1}{A_{\rm rad}}.$$
 (8)

Yb³⁺离子掺杂玻璃的激光性能参数主要有最 小粒子数 β_{min}、饱和抽运强度 I_{sat}和最小抽运强度 I_{min},其中

$$I_{\min} = \beta_{\min} \cdot I_{\text{sat}}, \qquad (9)$$

$$\beta_{\min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_{em})}{\sigma_{em}(\lambda_{em}) + \sigma_{abs}(\lambda_{em})}$$
$$= \left\{ 1 + \frac{Z_{l}}{Z_{u}} \exp\left[\frac{\Delta E_{zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right] \right\}^{-1}, \quad (10)$$

$$I_{\rm sat} = \frac{hc}{\lambda_{\rm p} \sigma_{\rm abs}(\lambda_{\rm p}) \tau_{\rm f}}, \qquad (11)$$

 τ_{f} 为荧光寿命, h, k 和 c 分别为 Planck 常数、 Boltzmann 常数和光速; λ_{em} , λ_{p} 和 T 分别为发射波长 (激光波长)、峰值吸收波长(抽运波长)和温度(K). 掺镜玻璃样品光谱特性参数列于表 1.

表1 掺镱玻璃的光谱特性参数

| Yb ³⁺ 浓度/ion·cm ⁻³ | 样品长度/mm | $\Sigma_{\rm abs}/10^4~{ m pm}^3$ | $\lambda_{\rm p}/{\rm nm}$ | $\Delta\lambda_{ m eff}/ m nm$ | $	au_{ m f}/ m ms$ |
|---|--|---|----------------------------|--|-------------------------------------|
| 4. 01×10^{21} | 100 | 9.63 | 978 | 84. 57 | 0. 41 |
| $\sigma_{\rm abs}(\lambda_{\rm p})/{ m pm}^2$ | $\sigma_{_{ m FL}}(\lambda_{_{ m p}})/{ m pm}^2$ | $\sigma_{ m RM}(\lambda_{ m em})/{ m pm}^2$ | В | $I_{\rm sat}/{\rm kW} \cdot {\rm cm}^{-2}$ | $I_{\rm min}/{\rm kW}$ · cm $^{-2}$ |
| 1.07 | 1.52 | 1.43 | 0.02 | 46.29 | 2.63 |

由上述光谱特性参数可以看出,与掺镱多组分 硅酸盐玻璃相关参数近似^[13-15],说明此种镱铝共掺 的石英玻璃具有良好的光谱特性,已经完全满足激 光材料的需求,同时极好的耐高温特性显示出极大 的优越性,为大功率掺杂光纤激光器提供了可能.

4. 结 论

在传统工艺基础上,开发出溶液掺杂+非 CVD 熔融法制备掺杂石英玻璃.此种方法灵活,为 PCF 激光器用光纤提供了极好的增益介质,也为其他的 稀土离子掺杂的石英玻璃制备开拓了新途径.制备 出组份为 98SiO₂ - 0.5Yb₂O₃ - 1.5Al₂O₃wt% 的石英 玻璃,进行了物理特性和光谱特性的测试.此种材 料在 978nm 有强烈的吸收,荧光峰出现在 1018nm, 激发光谱和吸收光谱也具有较好的一致性. 诸多光 谱参数的计算和物理参数都表明了此种材料的良 好的光谱特性和激光特性,也具备了与石英匹配的 条件,已完全满足实用化需求. 使用数十瓦 LD 的抽 运光照射显示出极好的耐高温特性,是常见多组分 玻璃所不具备的. 因此,为制备掺杂 PCF 提供了优 良的芯部材料,为大功率光纤激光器的研制奠定了 基础.

本文所介绍的镱铝共掺石英玻璃是与锦州新世纪石英 玻璃有限公司共同合作制备的,该公司改进了原有石英玻璃 的氧化气氛下的高温熔融工艺,制备出较为理想的掺杂材 料.在此表示衷心的感谢!

- [1] Sekiya E H, Barua P, Saito K, Ikushima A J 2008 Journal of Non-Crystalline Solids 354 4737
- [2] Tammela S, Söderlund M, Koponen J, Philippov V, Stenius P 2006 SPIE 6116 G - 1
- [3] Yan F P, Wang L, Wei H, Fu Y J, Jian W, Zheng K, Mao X Q, Li J, Liu L S, Peng J, Jian S S 2009 Acta Phys. Sin. 58 1793 (in Chinese) [延凤平、王 琳、魏 淮、傅永军、简伟、郑 凯、毛向桥、李 坚、刘利松、彭 健、简水生 2009 物理学报 58 1793]
- [4] Knight J C, Birks T A, Russell P, Atkin D M 1996 Opt. Lett.
 21 1547
- [5] Russell P 2003 Science 299 358
- [6] Zhao X T, Hou L T, Liu Z L, Wang W, Wei H Y, Ma J R 2007 Acta Phys. Sin. 56 2275 (in Chinese) [赵兴涛、侯蓝田、刘兆 伦、王 伟、魏红彦、马景瑞 2007 物理学报 56 2275]
- [7] Yang Q Q, Hou L T 2009 Acta Phys. Sin. 58 8345 (in Chinese) [杨倩倩、侯蓝田 2009 物理学报 58 8345]
- [8] Jiang L H, Hou L T 2010 Acta Phys. Sin. 59 1095 (in Chinese) [姜凌红、侯蓝田 2010 物理学报 59 1095]
- [9] Wang H L, Leng Y X, Xu Z Z 2009 Chin. Phys. B 18 5375
- [10] Liu X Y, Zhang F D, Zhang M, Ye P D 2007 Chin. Phys. 16 1710
- [11] Guo T Y, Lou S Q, Li H L, Jian S S 2009 Acta Phys. Sin. 58 6308(in Chinese)[郭铁英、娄淑琴、李宏雷、简水生 2009 物

理学报 58 6308]

- [12] Zhou G Y, Hou Z Y, Li S G, Han Y, Hou L T 2007 Acta Phys. Sin. 56 6486 (in Chinese) [周桂耀、侯峙云、李曙光、韩 颖、侯蓝田 2007 物理学报 56 6486]
- [13] Dong S R, Hou L T, Jin T T, Han Y, Xia C M, Niu J X, Zhou G Y, Liang D H, Li R 2009 Spectroscopy and Spectral Analysis
 29 2485 (in Chinese) [董世蕊、侯蓝田、靳涛涛、韩 颖、夏长 明、牛静霞、周桂耀、梁丹华、李 蕊 2009 光谱学与光谱分析
 29 2485]
- [14] Li W N, Ding G L, Lu M, Xiang L B 2006 Spectroscopy and Spectral Analysis 26 1781 (in Chinese) [李玮楠、丁广雷、陆 敏、相里斌 2006 光谱学与光谱分析 26 1781]
- [15] Li W N, Zou K S, Lu M, Xiang L B 2006 Spectroscopy and Spectral Analysis 26 983 (in Chinese) [李玮楠、邹快盛、陆 敏、相里斌 2006 光谱学与光谱分析 26 983]
- [16] Li C R, Xu W, Dong B, Li S F, Ding J H, Cheng Y Q, Yin H T 2010 Chin. Phys. B 19 047801
- [17] Heidepriem E H, Monro T M 2009 Asia Communications and Photonics Conference and Exhibition, Shanghai, China, November 2-6, 2009 pTHJ1
- [18] Yi Y Q, Huang B C, Ning D 2008 Acta Photonica Sinica 37 1928 (in Chinese) [衣永青、黄榜才、宁 鼎 2008 光子学报 37 1928]

Investigation on the fabrication and luminescence characteristics of Yb³⁺ and Al³⁺ Co-doped silicate glasses^{*}

 ${\rm Han} \ {\rm Ying}^{1)} \quad {\rm Hou} \ {\rm Lan-Tian}^{1)2)^{\dagger}} \quad {\rm Xia} \ {\rm Chang-Ming}^{1)} \quad {\rm Zhou} \ {\rm Gui-Yao}^{1)2)^{3)} \quad {\rm Hou} \ {\rm Zhi-Yun}^{1)3)}$

1) (College of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

2) (Key Laboratory of Metastable Material Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

3) (School for Infromation and Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(Received 31 March 2010; revised manuscript received 8 November 2010)

Abstract

We demonstrate a new method for fabrication of rare – doped silica – based glass, which is liquid doped with non – chemical vapor deposition (non – CVD) melting process. The Ytterbium doped silica – based glass with the ratio of $98SiO_2 - 0.5Yb_2O_3 - 1.5Al_2O_3wt\%$ is achieved by using this method. The refractive index (n_D) and the density(ρ) of the glass are 1.519 and 2.62g/cm³ respectively. In measurement experiment, it shows that it has strong absorption in the wavelength range from 850nm to 1050nm, and the main absorption peak is at 978nm and the secondary absorption peak is at 919nm. Using the laser with wavelength of 978nm as pumping source, the emission peak is at 1018nm in the fluorescence spectrum with a 71.8nm fluorescence half – line width. Meanwhile, the integrated absorption cross section, stimulated emission cross section, fluorescence time, saturated pump intensity, minimum pump intensity and other parameters are calculated. Test results indicate that the doped silica – based glass has good thermal stability and large power threshold, which is an ideal gain medium for large power photonic crystal fiber lasers.

Keywords: Yb³⁺ and Al³⁺ co-doped silica glass, liquid doping, luminescence characteristics, photonic crystal fiber **PACS:** 42.70. Hj, 42.55. Wd, 81.05.-t

^{*} Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60637010) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB327604).

 $^{^{\}dagger}$ Corresponding author. E-mail: HLT8068853@163. com