



Láseres de fibra óptica con emisión en la región 2-3 μm del IR medio

G. Anzueto-Sánchez¹, J. Camas-Anzueto², A. Martínez-Ríos³, R. Selvas-Aguilar⁴, I. Osuna-Galán⁵

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, CIICAp, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos, México, 62210.

²Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, ITTG, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas 29050, México

³Centro de Investigaciones en Óptica, Loma del Bosque 115, col. Lomas del Campestre, 37150, León, Guanajuato, México

⁴Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, UANL, Cd. Universitaria, NL 66450, México

⁵Universidad Politécnica de Chiapas, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, 29010, México
gilberto.anzueto@gmail.com

Recibido el 15/04/2009. Aprobado en versión final el 11/03/2010.

Sumario: Presentamos en este trabajo resultados recientes de emisión láser en la región 2-2.3 μm del espectro electromagnético usando una fibra de calcogenuro con una alta ganancia Raman y con pocas pérdidas en la región del medio IR. Presentamos una revisión del estado del arte de láseres de fibra óptica operando en la región 2-3 μm .

Abstract. We present recent advances in laser emission in the 2-2.3 μm mid-IR, using a chalcogenide fiber with low loss and a high Raman gain in mid IR. We present a review of fiber lasers operating in 2-3 μm of the mid IR

Palabras clave. Láseres de fibras óptica, Raman, IR-medio.

1 Introducción

Los láseres de fibra óptica dopado con tierras raras y los que operan bajo el efecto de esparcimiento Raman estimulado, con emisión en el cercano infrarrojo (IR), han recibido en los últimos años, una considerable atención por sus potenciales y directas aplicaciones en comunicaciones ópticas, sensado, medicina, procesamiento de materiales, caracterización óptica de materiales, espectroscopía, etc. [1]. Desde la introducción de las fibras ópticas de doble recubrimiento hace más de dos décadas y con los avances recientes en el área de fabricación de fibras especiales y de diodos láser de alta potencia, el desempeño de los láseres de fibra ha sido sustancial y dramáticamente mejorado. Los láseres de fibra poseen varias ca-

racterísticas intrínsecas que los hacen extremadamente eficientes y que los hacen candidatos ideales para sustituir a los láseres de bulto en varias regiones del visible y del IR (infra-rojo) del espectro electromagnético: son capaces de entregar altos niveles de potencia con alta eficiencia de conversión, generar varios kW de potencia de salida, con un manejo térmico excelente debido a la gran capacidad de disipación de calor y con buena calidad de haz. Además, son bastantes flexibles, compactos y capaces de generar emisión en una amplia región en el cercano IR, lo cual los hace compatibles con la tecnología de comunicaciones, especialmente en la tercera banda de comunicaciones (alrededor de 1.55 μm , donde las pérdidas de transmisión en las fibras ópticas de vidrio sílice tienen un mínimo, y donde se tiene a disposición los

amplificadores de fibra óptica dopados con iones de erbio).

Actualmente, es posible obtener eficiente emisión en la región del cercano IR (1-2.2 μ m) del espectro electromagnético de los láseres de fibra óptica de vidrio sílice; utilizando las diferentes transiciones energéticas de diferentes dopantes: tales como iterbio(.97-1.04 μ m), erbio(1.5-1.6 μ m), neodimio(1-1.15 μ m), tulio,(1.7-2.01 μ m), holmio(2.04-2.08 μ m), praseodimio(1.06-1.11 μ m), o bien gracias a los efectos no lineales en fibras, como el efecto Raman estimulado, con la ventaja de poder escoger diferentes fuentes de excitación, entre diodos láser disponibles o bien láseres de fibra óptica, y por consiguiente la longitud de onda de emisión. Existen técnicas para incrementar la no-linealidad en fibras tales como dopar con alta concentración de Germanio o fosfatos el núcleo de la fibra y así incrementar el valor de ganancia Raman [2-12], por ejemplo.

Sin embargo, aún con todas estas bondades descritas; los altos costos de fabricación de fibras ópticas construidas de vidrio sílice con suficiente bajas pérdidas, además de las capacidades físicas de transmisión inherentes al vidrio de sílice, en la región arriba de 2 μ m del espectro electromagnético, han impedido los esfuerzos necesarios de investigación en el campo de láser en el IR medio con este material. Recientemente, existe un gran interés en desarrollar láseres y amplificadores de fibra óptica emitiendo en la región 2-3 μ m del IR medio, relacionado con aplicaciones médicas. Debido a la alta absorción del agua en la región espectral de 2.7-3 μ m, la ablación y corte de tejido biológico y microcirugía es posible. También existen otras aplicaciones como lo son detección de gases contaminantes, que necesitan fuentes de luz en estas longitudes de onda en el IR medio para utilizarlos en técnicas de espectroscopía, por mencionar solamente algunas aplicaciones.

Presentamos en este trabajo una revisión del estado del arte de láseres de fibra óptica operando en la región 2-3 μ m del IR medio, además de resultados experimentales del esparcimiento Raman en fibras ópticas de vidrio de calcogenuro que tienen muy bajas pérdidas en la región 2-10 μ m con una alta ganancia Raman.

2 Láseres de fibra óptica operando en la región de 2-3 μ m del IR medio

El vidrio común y extensivamente utilizado para construir fibras ópticas es el vidrio de óxido de silicio (SiO₂), y en nuestro conocimiento, el láser de fibra óptica construido con este material con longitud de onda más larga es de alrededor de 2.2 μ m, con una potencia de salida de 210 mW [13,14], logrado con emisión Raman en cascada, con una fibra óptica con alta concentración de Germanio en el núcleo, bombeado con un láser de fibra óptica de doble recubrimiento dopada con iones de tulio.

El uso de otros materiales huésped para las tierras raras tales como los vidrios fluorados, como son fluori-

zorconato y el ZBLAN (Mezcla de 53 mol.% ZrF₄, 20 mol.% BaF₂, 4mol.% LaF₃, 3 mol.% AlF₃, y 20 mol.% NaF) ha permitido extender el desarrollo de láseres hacia parte del medio IR. [15-25]; sin embargo, comparado con el vidrio sílice, estas fibras tienen el umbral de daño óptico más bajo, por consiguiente el escalamiento en potencia es limitado; pero en contraparte, se tienen otras ventajas como transparencia hasta <6.0 μ m y pérdidas de propagación bajas (0.05 dB/Km) a 2.55 μ m, en el caso de ZBLAN, comparado con 0.2 dB/km de pérdidas a 1.55 μ m de SiO₂, donde se conoce las pérdidas del SiO₂ son mínimas (banda de comunicaciones).

Simultáneamente, en años recientes se han construido fibras ópticas de vidrio de calcogenuro (combinación de elementos S, Se y Te) que tienen muy bajas pérdidas en la región 2-10 μ m, (0.5 dB/Km a 3.5 μ m) y exhiben fuertes no linealidades: una alta ganancia Raman (en algunas reportes se menciona que es 300 veces más grande que la del vidrio de sílice) [26-30]. Se ha reportado también que estos materiales son foto-sensibles, lo cual es una característica interesante ya que permitiría en un momento dado inscribir rejillas en esta clase de fibras e incluso se ha reportado la inscripción de rejillas mecánicamente grabadas.

Materiales cerámicos (Nanocristales de materiales como el YAG Yttrium aluminium garnet) como huésped de tierras raras también han sido demostrado ser materiales prometedores para usarse como fuentes de radiación electromagnética en el IR medio en forma de fibras ópticas [31], y abre nuevas áreas de investigación.

A manera de cuadro comparativo, algunos parámetros relevantes de láseres de fibra dopados con tierras raras con las máximas potencias de salida reportadas hasta finales del 2005 se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Láseres de fibra óptica dopados con tierras raras en el medio IR hasta finales de 2005. B(bombeo), L(Láser), η =eficiencia

Íon	Huésped	B(nm)	L(μ m)	P	η	[Ref]
Tm	Sílice	793	2.04	85 W	56%	32
Ho	Sílice	1100	2.1	83 W	42%	33
Ho	ZBLAN	805	2.1	8.8 W	36%	34
Tm	ZBLAN	790	2.3	22 mW	7%	35
Er	ZBLAN	975	2.7	8 W	24%	36
Ho	ZBLAN	1100	2.9	2.5 W	29%	37
Dy	ZBLAN	1100	2.9	275mW	4.5%	38
Ho	ZBLAN	532	3.22	11 mW	2.8%	39
Er	ZBLAN	653	3.45	8 mW	3%	40
Ho	ZBLAN	890	3.95	11 mW	3.7%	41

La tabla 1 muestra los valores de eficiencia de conversión dados por potencia de salida vs potencia incidente, potencia absorbida, ó potencia acoplada y no son necesariamente comparables con diferentes fibras huésped. Se muestra en la tabla la potencia de bombeo empleada, la longitud de onda del diodo de bombeo y la longitud de

onda de emisión láser, el ión dopante y el tipo de fibra huésped.

La mayor parte de los láseres de fibra con longitudes de onda largas utilizan el material ZBLAN como huésped del ión dopante, debido a que el vidrio sílice tiene por un lado baja ó nula transparencia arriba de 2µm. Puede apreciarse una regla no establecida que mientras más larga la longitud de onda de emisión hay un decremento en la eficiencia de conversión del láser y por consiguiente se obtienen niveles de potencia bajos. El láser de fibra óptica con longitud de onda más larga reportado opera a 3.95 µm, con una potencia de salida de 11 mW y una eficiencia de conversión de 3.7 % [41].

3 Resultados utilizando fibra óptica con alta ganancia Raman

Realizamos una medición del espectro de esparcimiento de una fibra de calcogenuro monomodal (As-Se) a diferentes niveles de potencia bombeado con una fuente de excitación de ~ 2.05 µm. El arreglo experimental usado en nuestro estudio se muestra en la figura 1.

Un láser de fibra óptica de doble recubrimiento dopado con iones de Tulio, operando a 2.05 µm es usado para excitar a la fibra de calcogenuro. Se utilizan un par de lentes para colimar y enfocar el haz de salida del láser de Tulio en una de las caras de la fibra de calcogenuro. Se utiliza un espejo dicróico para separar el bombeo residual del diodo láser (804 nm) de la emisión láser a ~ 2050 nm. El diodo láser a 804 nm es usado para bombear el láser de Tulio. Se utilizó un medidor de potencia óptico de amplio espectro y un monocromador para la medición de potencia y del espectro. El espectro de esparcimiento se muestra en la figura 2.

Diferentes autores han investigado el espectro del esparcimiento en matrices vítreas As-Se [42-47]. Los reportes predicen, que el pico dominante debido al efecto Raman se presenta a un desplazamiento de 240 cm⁻¹ de la frecuencia de bombeo; otros autores han medido un pico de esparcimiento centrado a 228 cm⁻¹, y también ha sido reportado que el espectro de esparcimiento Raman puede modificarse por cambios estructurales en la fibra debido a iluminación intensa y de otros factores tales como: temperatura. Bajo la exposición de altos niveles de potencia óptica a ciertas frecuencias de radiación también el vidrio As-Se puede cambiar de su estado vítreo a un estado cristalino debido a la formación de clústeres micro-cristalinos, y como resultado una modificación de sus propiedades ópticas.

Nuestra caracterización realizada a diferentes niveles de potencia acoplada, confirma la existencia de varios picos de esparcimiento que pueden ser semilla para posterior emisión laser con una adecuada selección de elementos de la cavidad láser. Como puede observarse en la figura 2 los picos centrados en longitudes de onda que corresponden a 2144 nm y 2166 que corresponden a un desplazamiento Raman de 216 cm⁻¹ y 240 cm⁻¹. Estos

picos estuvieron presentes en toda nuestra caracterización a diferentes niveles de potencia (0.5, 0.7 y 1 W de potencia acoplada). Otros picos centrados en 2218 nm, 2250 nm y 2283 nm también fueron observados.

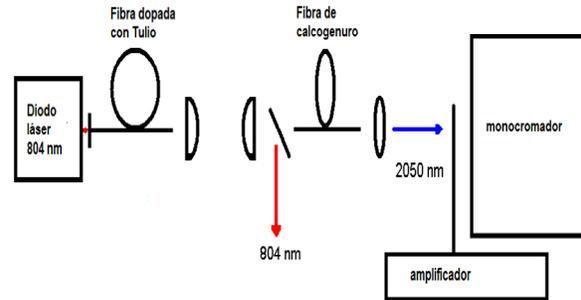


Figura 1. Arreglo experimental

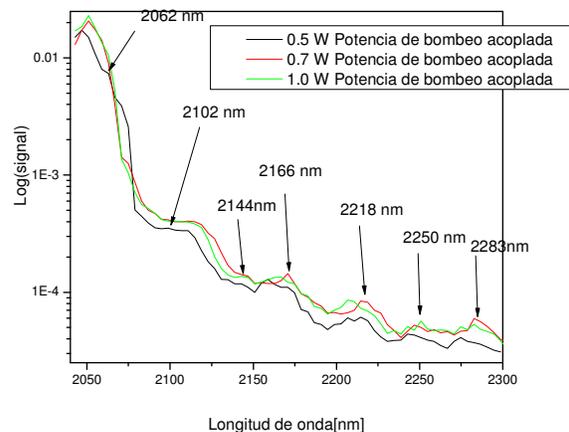


Figura 2. Espectro de esparcimiento

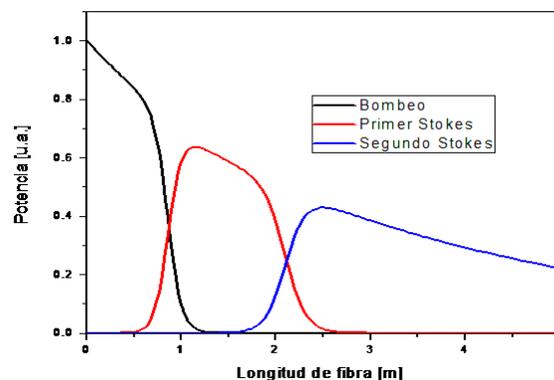


Figura 3. Evolución de potencia vs longitud de fibra

Como sabemos, el esparcimiento Raman estimulado es un proceso no lineal bastante conocido que ocurre en fibras ópticas, que ha sido ampliamente utilizado para generar emisión láser. Para determinar el coeficiente de ganancia Raman, utilizamos la relación dada por:

$$G_A = \exp\left\{\frac{g_R P_L L_{eff}}{A_{eff}}\right\}$$

donde: G_A = ganancia total, g_r = ganancia Raman, P_o = Potencia de bombeo, L_{ef} = longitud efectiva para una atenuación específica α , dada por:

$$L_{eff} = \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha L})$$

donde L = longitud de la fibra. Utilizamos en nuestros experimentos una fibra óptica de calcogenuro (As-Se), diseñada por el *US Naval Research Laboratory*. La fibra tiene un diámetro del núcleo de 6 μm , recubrimiento 125 μm y una apertura numérica de 0.19 a 1970 nm. Se midieron pérdidas de transmisión por el método de corte hacia atrás de 6 dB/m. el coeficiente de ganancia Raman estimado de $g_r \sim 5.7 \times 10^{-12}$ m/W [48] y con estos datos podemos se puede estudiar la evolución de potencia versus longitud de fibra, utilizando las ecuaciones acopladas que describen la interacción entre la potencia de bombeo y los Stokes generados en condiciones de onda continua CW[49]. Las ecuaciones acopladas son:

$$\begin{aligned} \frac{dI_P}{dz} &= \frac{w_P}{w_S} g_R I_P I_S - \alpha_P I_P \\ \frac{dI_{S_1}}{dz} &= g_R I_P I_{S_1} - \alpha_{S_1} I_{S_1} \\ \frac{dI_{S_2}}{dz} &= g_R I_{S_1} I_{S_2} - \alpha_{S_2} I_{S_2} \end{aligned}$$

donde: α_p , α_{s_1} , α_{s_2} , son los coeficientes de pérdidas a las frecuencias de bombeo, primer y segundo Stokes respectivamente; w_p , w_{s_1} y w_{s_2} , son frecuencia de bombeo, de primer y segundo Stokes respectivamente, g_R coeficiente de ganancia Raman. Las variables I representan la intensidad óptica y las ecuaciones describen como la intensidad varía con respecto a z = longitud de fibra. El análisis numérico se realizó para 5 metros de fibra óptica de las características mencionadas.

Puede observarse de la figura 3, donde se muestra la solución numérica a las ecuaciones acopladas, que se necesita aproximadamente 1 m de fibra de alta ganancia Raman para producir el primer Stokes y casi 2 m de fibra para generar el segundo Stokes Raman. Debido a los múltiples picos Raman que existen en la fibra, se debe hacer una adecuada selección del resonador a utilizar para lograr una emisión láser en una específica longitud de onda. Cabe destacar que debido al alto coeficiente de ganancia Raman (estimado 300 veces más grande que el de vidrio de sílice) se necesitan pocos metros de fibra para lograr la emisión láser en cascada.

4 Conclusiones

Hemos realizado una revisión del estado del arte de láseres de fibra óptica en la región 2-3 μm haciendo énfasis en fibra no convencionales. Presentamos el resultado de las mediciones del esparcimiento Raman en fibras de calcogenuro que pueden servir como base para emisión láser en la región 2-2.3 μm haciendo una adecuada selección de los resonadores. Presentamos resultados numéricos para predecir longitud de fibra óptima para la implementación de los láseres en cascada Raman.

Agradecimientos

G. Anzueto-Sánchez agradece el apoyo otorgado por el CONACYT (Proyecto # 105231. "Investigación experimental de nuevos esquemas de láseres de fibra óptica en el IR medio".)

Referencias

1. M. J. F. Digonnet, "Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers", 2nd ed. (Marcel Dekker, Inc. New York, Basel 2001)
2. J Nilsson, WA Clarkson, R Selvas, JK Sahu, PW Turner, SU Alam, and AB Grudinin, "High power Wavelength-tunable Cladding Pumped Rare-earth-doped Silica Fiber Lasers", *Optical Fiber Technology*, 10(1), 5-30, (2004)
3. B. N. Samson, P. A. Tick, N. F. Borrelli: "Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier", *Opt. Lett.* 26, 145 (2001)
4. H. M. Pask, J. L. Archambault, D. C. Hanna, L. Reekie, P.S.J. Russell, J. E. Townsend, A.C. Tropper: Operation of cladding-pumped Yb³⁺-doped silica fibre lasers in 1 μm , *Electron. Lett.* 30, 863 (1991).
5. Y. Jeong, J.K. Sahu, D.N. Payne, J. Nilsson: "Ytterbium-doped large-core fiber laser with 1.36kW continuous-wave output power", *Opt. Express* 12, 6088, (2004)
6. Y. Kimura, M. Nakasawa, "Lasing Characteristics of Er³⁺ -doped silica fibers from 1553 up to 1603nm", *J. Appl. Phys.* 64: 516-520, (1998)
7. L. Zenteno: "High-power double-clad fiber lasers", *J. Lightwave Technol.* 11, 1435 (1993)
8. J. Limpert, A. Liem, S. Hofer, H. Zellmer, A. Tunnermann, S. Unger, S. Jetschke, H.-R. Muller: "150W Nd/Yb codoped fiber laser at 1.1 μm ", in Conference on Lasers and Electro-Optics, OSA Technical Digest (Optical Society of America, Washington, DC 2002), pp.590-591
9. D.C. Hanna, R.M. Percival, R.G. Smart, A.C. Tropper: "Efficient and tunable operation of a Tm-doped fibre laser", *Opt. Commun.* 75, 283 (1990)
10. W.L. Barnes, J.E. Townsend: "Highly tunable and efficient diode pumped operation of Tm³⁺ doped fibre lasers", *Electron. Lett.* 26, 746 (1990)
11. E. M. Dianov, A. M. Prokhorov, "Medium-power CW Raman fiber lasers", *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 6, 1022-1028 (2000).
12. E.M. Dianov, V.M. Mashinsky: "Germania-based core optical fibers", *J. Lightwave Technol.* 23, 3500 (2005)
13. E.M. Dianov, I.A. Bufetov, V.M. Mashinsky, V.B. Neustruev, O.I. Medvedkov, A.V. Shubin, M.A. Melkumov, A.N. Gur'yanov, V.F. Khopin, M.V. Yashkov: "Raman fibre lasers emitting at a wavelength above 2 μm ", *Quantum Electron.* 34, 695 (2004)
14. B. A. Cumberland, S. V. Popov, J. R. Taylor, O. I. Medvedkov, S. A. Vasiliev, and E. M. Dianov, "2.1 μm continuous-wave Raman laser in GeO₂ fiber", *Opt. Letters* 32, 13 (2007)
15. R.G. Smart, J.N. Carter, A.C. Tropper, D.C. Hanna: "Continuous-wave oscillation of Tm³⁺-doped fluorozirconate fibre lasers at around 1.47 μm , 1.9 μm and 2.3 μm when pumped at 790 nm", *Opt. Commun.* 82, 563 (1991)
16. D. C. Tran, G. H. Sigel Jr. B. Bendow: "Heavy metal fluoride glasses and fibers: a review", *J. Lightwave Technol.* 2, 566 (1984)

17. T. Sandrock, D. Fischer, P. Glas, M. Leitner, M. Wrage, A. Diening: "Diode-pumped 1-W Er-doped fluoride glass M-profile fiber laser emitting at 2.8 μm ", *Opt. Lett.* 24, 1284 (1999)
18. R.M. Percival, D. Szebesta, C.P. Seltzer, S.D. Perrin, S.T. Davey, M. Louka: "1.6 μm semiconductor diode pumped thulium doped fluoride fibre laser and amplifier of very high efficiency", *Electron. Lett.* 29, 2110 (1993)
19. J. Schneider, C. Carbonnier, U.B. Unrau: "Characterization of a Ho³⁺-doped fluoride fiber laser with a 3.9- μm emission wavelength", *Appl. Opt.* 36, 8595 (1997)
20. R.M. Percival, S.F. Carter, D. Szebesta, S.T. Davey, W.A. Stallard: "Thulium-doped monomode fluoride fibre laser broadly tunable from 2.25 to 2.5 μm ", *Electron. Lett.* 27, 1912 (1991)
21. J.N. Carter, R.G. Smart, D.C. Hanna, A.C. Tropper: "CW diode-pumped operation of 1.97 μm thulium-doped fluorozirconate fibre laser", *Electron. Lett.* 26, 599 (1990)
22. S. Bedo, M. Pollnau, W. Luthy, H.P. Weber: "Saturation of the 2.71 μm laser output in erbium doped ZBLAN fibers", *Opt. Commun.* 116, 81 (1995)
23. K. Tanimura, M.D. Shinn, W.A. Sibley, M.G. Drexhage, R.N. Brown: "Optical transitions of Ho³⁺ ions in fluorozirconate glass", *Phys. Rev. B* 30, 2429 (1984)
24. J. Schneider: "Fluoride fibre laser operating at 3.9 μm ", *Electron. Lett.* 31, 1250 (1995)
25. X. Zhu, R. Jain: "Numerical analysis and experimental results of high-power Er/Pr:ZBLAN 2.7 μm fiber lasers with different pumping designs", *Appl. Opt.* 45, 7118 (2006)
26. R. Reisfeld: "Chalcogenide glasses doped by rare earths: structure and optical properties", *Ann. Chim. Fr.* 7, 147 (1982)
27. T. Schweizer, B.N. Samson, R.C. Moore, D.W. Hewak, D.N. Payne: "Rare-earth doped chalcogenide glass fibre laser", *Electron. Lett.* 33, 414 (1997)
28. M. Asobe, T. Ohara, I. Yokohama, T. Kaino: "Fabrication of Bragg grating in chalcogenide glass fibre using the transverse holographic method", *Electron. Lett.* 32, 1611 (1996)
29. R. Mossadegh, J.S. Sanghera, D. Schaafsma, B.J. Cole, V.Q. Nguyen, R.E. Miklos, I.D. Aggarwal: "Fabrication of single-mode chalcogenide optical fiber", *J. Lightwave Technol.* 16, 214 (1998)
30. T.M. Monro, Y.D. West, D.W. Hewak, N.G.R. Broderick, D.J. Richardson: "Chalcogenide holey fibres", *Electron. Lett.* 36, 1998 (2000)
31. J.R. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Misawa, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, A. Kudryashov: "72W NdYAG: ceramic laser", *Appl. Phys. Lett.* 78, 3586 (2001)
32. G. Frith, D.G. Lancaster, S.D. Jackson: "85W Tm³⁺-doped silica fibre laser", *Electron. Lett.* 41, 687 (2005)
33. S.D. Jackson, A. Sabella, A. Hemming, S. Bennetts, D.G. Lancaster: "A high power 83W holmium-doped silica fiber laser operating with high beam quality", *Opt. Lett.* 32, 241 (2007)
34. S.D. Jackson: "8.8W diode-cladding-pumped Tm³⁺, Ho³⁺-doped fluoride fibre laser", *Electron. Lett.* 37, 821 (2001)
35. R.G. Smart, J.N. Carter, A.C. Tropper, D.C. Hanna: "Continuous-wave oscillation of Tm³⁺-doped fluorozirconate fibre lasers at around 1.47 μm , 1.9 μm and 2.3 μm when pumped at 790 nm", *Opt. Commun.* 82, 563 (1991)
36. X.S. Zhu, R. Jain: High power (>8 Watts cw) diode-pumped mid-infrared fiber lasers, Mid-Infrared Coherent Sources Conference, Barcelona, Spain (2005), paper Tu7
37. S.D. Jackson: "Single-transverse-mode 2.5-W holmium-doped fluoride fiber laser operating at 2.86 μm ", *Opt. Lett.* 29, 334 (2004)
38. S.D. Jackson: "Continuous wave 2.9 μm dysprosium-doped fluoride fiber laser", *Appl. Phys. Lett.* 83, 1316 (2003)
39. C. Carbonnier, H. Tobben, U.B. Unrau: "Room temperature CW fibre laser at 3.22 μm ", *Electron. Lett.* 34, 893 (1998)
40. H. Tobben: "CW-lasing at 3.45 μm in erbium-doped fluorozirconate fibers", *Frequenz* 45, 250 (1991)
41. J. Schneider, C. Carbonnier, U.B. Unrau: "Characterization of a Ho³⁺-doped fluoride fiber laser with a 3.95 μm emission wavelength", *Appl. Opt.* 36, 8595 (1997)
42. R. Zallen, M. L. Slade, and A. T. Ward: "Lattice Vibrations and Interlayer Interactions in Crystalline As₂S₃ and As₂Se₃", *Physical Review B*, Vol. 3, Number 12, 4257 (June 1971).
43. R. J. Nemanich: "Low-frequency inelastic light scattering from chalcogenide glasses and alloys", *Physical Review B*, Vol. 16, No. 4, 1655 (1977).
44. J. Cernogora, F. Mollot, C. Benoît à La Guillaume and M. Jouanne: "Variation of Raman Spectrum after optical excitation in amorphous As₂Se₃ at 1.6°K", *Solid State Communications*, Vol. 19, pp. 465-469, (1976).
45. J. A. Freitas, Jr and U. Strom: "Raman scattering of the mixed chalcogenide glass system As₂S_xSe_{3-x}", *Journal of Non-Crystalline Solids* 59&60, pp. 875-878, (1983).
46. I. Abdulhalim and R. Beserman: "Raman scattering study of laser induced structural transformations in glassy As₂Se₃", *Solid State Communications*, Vol. 64, No. 6, pp. 951-955, (1987).
47. I. Abdulhalim, R. Beserman and R. Weil: "Photodarkening, structural instabilities, and crystallization of glassy As₂Se₃ induced by laser irradiation", *Physical Review B*, Vol. 40, No. 18, pp. 476-486, (1989).
48. O. Kulkarni et al, "Third order cascaded Raman wavelength shifting in chalcogenide fibers and determination of Raman gain coefficient", *Optics Express* Vol 14. No. 17, 7924-7929
49. G. P. Agrawal, "Nonlinear Fiber Optics", Third edition, Academic Press, 2001.