

RESSALVA

**Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo deste
documento será
disponibilizado somente a
partir de 03/09/2027.**



Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”



Instituto de Química de Araraquara

RELATÓRIO FINAL DE PÓS-DOUTORADO

Vidros Magneto-Ópticos e Fibras Ópticas com Alta Constante de Verdet

Pós-doutorando: Dr. Leonardo Vieira Albino

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nalin

Araraquara – Setembro/2025

Atividades Realizadas (Set./2024 – Set./2025)

A proposta do projeto era projetar novos materiais magneto-ópticos que possuam altos valores de constante de Verdet com base em vidros de germanato e entender suas propriedades térmicas, estruturais e ópticas, além de produção de fibras ópticas multi e monomodos, focando em aplicações em magneto-óptica e rotadores de Faraday.

Além disso, uma nova perspectiva de síntese de monocristais de granadas de terras-raras foi desenvolvida durante o tempo vigente do projeto, gerando diversos resultados promissores e abrindo perspectivas para trabalhos futuros. Eles serão discutidos numa sessão a parte desse relatório.

Durante o período de setembro de 2024 a setembro de 2025 as seguintes atividades foram desempenhadas.

Artigos completos publicados em periódicos revisados.

- **L.V. Albino**, A. Delendatti, F.J. Caixeta, T.A. Lodi, D.F. Franco, C.B. Pinto, J. Alcides, M. Nalin, J.A. Ellena, M. Nalin, *Innovative synthesis of Tm^{3+}/Er^{3+} -doped Yb-YGG single crystals for upconversion-based white light emission*, Ceram. Int., 2024, v.51, 12-B, 16700-16709. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.480>.
- A.E. Berno, F.J. Caixeta, J.P.C. Ruzene, A.M. Feltran, **L. V. Albino**, M.P. Abuçafy, O. de B. Silva, J.P.P. Rodrigues, E.P. Ferreira-Neto, A.P.A. Rosa, D. Bevilaqua, M. Nalin, S.J.L. Ribeiro, D.F. Franco, *Recycled Rare Earth Ions From E-Waste In Borogermanate Glasses For Magneto-Optical Applications*, Chem. - An Asian J., 2025, v.20, 9, e202401613. <https://doi.org/10.1002/asia.202401613>.
- M. Nalin, **L. V. Albino**, T.A. Lodi, J.R. Orives, L.M. Marcondes, A.A. Habib, M.H.R. Acosta, E.D. Zanotto, D.F. Franco, *Novel Scalable Synthesis of Luminescent and Magnetic Single Crystal Garnets*, Mater. Horiz., 2025, 12, 4709-4713. <https://doi.org/10.1039/D5MH00254K>

Atuação Profissional.

- Professor da disciplina teórico-prática ministrada: Química Geral e Inorgânica I – 1º ano do curso de Farmácia (noturno). (Carga horária: 64h). 1º Semestre de 2025.

Formação Complementar.

- CATALISA ICT – MOBILIZAR E APRENDER. (Carga horária: 52h). Sebrae, Brasil.

Apresentações de Trabalho.

- **L. V. Albino**, Vidros, vitrocerâmicas e cristais para fotônica. Apresentação de Seminário. 1º Ciclo de palestras UFABC-CHEM. 2024.
- A. M. França, **L. V. Albino**, Desempenho da GlassGlass Tech. & aprimoramento de materiais magneto-ópticos. Apresentação de Seminário. 3º Encontro dos Bolsistas do Sisfóton – MCTI. 2025.
- **L. V. Albino**, T. A. Lodi, A. H. Adamu, J. R. Orives, F. J. Caixeta, D. F. Franco, M. Polańska, A. Delendatti, U. Sylmetaj, M. Nalin, Science and Art: Controlled Cooling of Molten Glass in the Synthesis of Luminescent and Magnetic Single Crystals based on Rare Earth Garnets. Apresentação de Poster. 48ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2025

Participação em outros trabalhos apresentados.

- E. O. Ghezzi, **L. V. Albino**, T. A. Lodi, D. F. Franco, M. Nalin, Synthesis and Characterization of Glasses and Fibers for Ultra-Sensitive Magneto-Optical Sensors. Apresentação de Poster. XXII B-MRS Meeting. 2024
- João P. P. Rodrigues, **L. V. Albino**, T. A. Lodi, M. Nalin, D. F. Franco, Borogermanate glasses containing Dy^{3+} ions for magneto-optical applications. Apresentação de Poster. XXII B-MRS Meeting. 2024
- E. O. Ghezzi, **L. V. Albino**, T. A. Lodi, D. F. Franco, M. Nalin, Obtenção de fibras magneto-ópticas à base de vidros boro-aluminatos contendo terras raras. Apresentação de Poster. 1ª Fase do XXXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP. 2024
- João P. P. Rodrigues, **L. V. Albino**, T. A. Lodi, M. Nalin, D. F. Franco, Estudo de vidros borogermanatos contendo íons Dy^{3+} para aplicações magneto-ópticas. Apresentação de Poster. 1ª Fase do XXXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP. 2024

Participação em Eventos.

- Participou do 3rd Workshop on Photonics Industry and Entrepreneurship - LIF Empreende 2024, que aconteceu em Campinas nos dias 30 e 31 de outubro de 2024.
- Participou do 1º Ciclo de palestras UFABC-CHEM, que ocorreu em Santo André nos dias 18 e 19 de novembro de 2024.
- Participou do 8º Workshop do SISFÓTON – MCTI, que ocorreu em Campo Grande e Bonito/MS nos dias 15 a 17 de abril de 2025.
- Participou da 48ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, que ocorreu em Campinas nos dias 8 a 11 de junho de 2025.
- Participou do 3º Encontro dos Bolsistas do Sisfóton – MCTI, que ocorreu de forma online no dia 29 de julho de 2025.

Prêmios.

- Bernhard Gross Award - best Poster of Symposium EP07 - Advanced photonic materials and nanostructures: synthesis, optical properties, and applications, XXII B-MRS Meeting. 2024
- Best Business Model category – GlassGlass Tech., 3rd Workshop on Photonics Industry and Entrepreneurship - LIF Empreende 2024.

RESUMO:

Este projeto visa estudar novas composições de vidros e vitrocerâmicas com excelentes propriedades magneto-ópticas adequadas para serem transformadas em fibras multimodo e monomodo. As composições serão baseadas principalmente em germano-borato combinado a outros produtos químicos e devem conter altos teores de terras raras (Tb, Gd, Dy) ou nanopartículas magnéticas para atingir altas constantes de Verdet. A estabilidade térmica dos novos vidros será um parâmetro crucial para permitir a obtenção das fibras usando o processo de trefilação. Os vidros serão preparados pelo processo clássico de têmpera por fusão e as vitrocerâmicas serão obtidas por duas rotas diferentes, incluindo tratamento térmico controlado das composições de vidro selecionadas e pela adição de nanocristais durante a fusão. Tanto os vidros quanto as vitrocerâmicas serão estudados com relação às suas propriedades térmicas, estruturais e ópticas usando técnicas específicas disponíveis no Instituto de Química da UNESP e nas instalações do CNPEM e com nossos colaboradores no Brasil e no exterior. Por fim, fibras magneto-ópticas serão obtidas usando as composições termicamente mais estáveis usando duas metodologias diferentes com a intenção de obter fibras multi e monomodo. As fibras serão caracterizadas quanto às propriedades magneto-ópticas e perdas ópticas na faixa do visível ao infravermelho próximo.

Palavras-chave: vidro, vitrocerâmica, magneto-óptico, fibras ópticas, terras-raras

ABSTRACT:

This project aims to study new compositions of glasses and glass-ceramics with outstanding magneto-optical properties suitable to be transformed in multi and single-mode fibers. Compositions will be based mainly on germano-borate combined to other chemicals and must contain high rare earths contents (Tb, Gd, Dy) or magnetic nanoparticles to achieve high Verdet constants. The thermal stability of the new glasses will be a crucial parameter to enabling the obtention of the fibers using the drawing process. The glasses will be prepared by classical melt-quenching process and the glass-ceramics will be achieved by two different routes, including controlled thermal treatment of the selected glass compositions and by addition of nanocrystals during the melting. Both glasses and glass-ceramics will be studied with respect to their thermal, structural and optical properties using specific techniques available at the Institute of Chemistry at UNESP and also at the CNPEM facilities and with our collaborators in Brazil and abroad. Finally, magneto-optical fibers will be obtained using the most thermally stable compositions using two different methodologies intending to obtain multi and single-mode fibers. The fibers will be characterized regarding the magneto-optical properties and optical losses in the range from the visible to near infrared.

Keywords: glass, glass-ceramics, magneto-optical, optical fibers, rare-earths

1. INTRODUÇÃO:

Já se sabe que os materiais magneto-ópticos (MO) são de grande interesse para muitas aplicações, como sensores de corrente magneto-ópticos, isoladores de Faraday, lasers de infravermelho médio (MIR), dispositivos fotônicos de laboratório em chip, imagens biológicas ou direcionamento de medicamentos [Dai18, Fer20, Fra21, Fra21b, Mo16, Voj19, Voj20, Xu22, Zu22]. O conhecido efeito

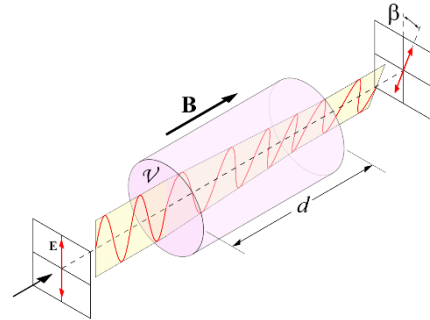


Figura 1: Esquema do efeito Faraday

Faraday (Figura 1) é uma consequência da alta constante de Verdet e descreve a rotação da polarização da luz quando um feixe polarizado é transmitido por um material MO. Quanto maior a constante de Verdet, mais eficientes são os materiais MO. Embora os efeitos MO sejam mais pronunciados em cristais [Car22], a dificuldade de preparar monocristais torna seu uso limitado em dispositivos fotônicos. Uma solução para ainda obter materiais MO eficientes é desenvolver vidros e vitrocerâmicas contendo íons paramagnéticos ou incorporar o material cristalino MO em vidro. No primeiro caso, os íons paramagnéticos se comportarão como materiais ferromagnéticos (apenas na presença de um ímã) e, portanto, darão propriedades magnéticas ao material vítreo. No segundo caso, as propriedades vantajosas dos cristais são combinadas com as vantagens dos materiais de vidro. Embora muito trabalho já tenha sido feito para melhorar as propriedades dos materiais MO no visível e no infravermelho próximo (NIR), o MIR é muito menos explorado [Voj19, Car22] e precisa ser investigado para acompanhar os avanços recentes feitos nesta região espectral.

O materiais vítreos transparentes têm sido amplamente estudados em sistemas MO para produzir rotações de Faraday significativas.

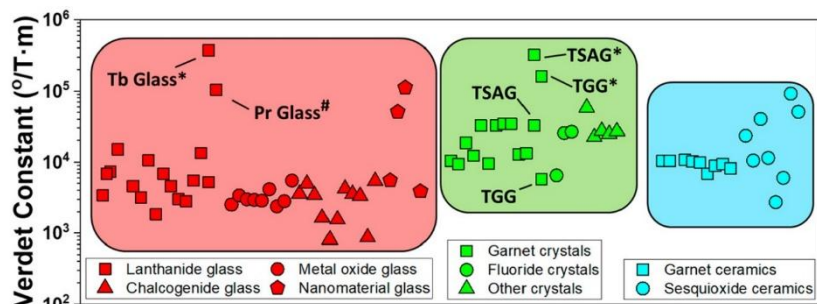


Figura 2: Constantes de Verdet de vários vidros, cristais e cerâmicas [Car22]

A constante de Verdet é o parâmetro crucial, que precisa ser melhorado, podendo ser realizado pela adição de grandes quantidades de íons paramagnéticos nas matrizes de

vidro. Vários estudos mostraram que a constante de Verdet é linearmente dependente da quantidade de terras raras incorporada na matriz de vidro, como Borelli et al. [Bor64] demonstrou pela primeira vez em 1964 com Pr^{3+} e Nd^{3+} em vidros silicato, fosfato e borato. Quanto mais dopantes terras raras o vidro aceita, maior é a constante de Verdet, V. Portanto, o desenvolvimento de novos vidros MO tem sido amplamente estudado (*Figura 2*) para aumentar a concentração de íons e melhorar a dispersão de terras raras em matrizes de vidro, preservando transparência óptica suficiente nos comprimentos de onda de interesse do material (até 60% T). A *Figura 2* (quadrado vermelho) analisa a constante de Verdet medida em alguns vidros, dependendo do tipo de vidro. Parece que a matriz de vidro (matriz diamagnética) afeta o valor máximo da constante de Verdet atingível, e um valor máximo é alcançado em torno de $V=10^4$ °/T.m. Somente condições criogênicas permitem atingir constantes de Verdet mais altas. Na *Figura 2* (quadrado verde), também é claramente visível que os cristais, independentemente do sistema, permitem atingir constantes de Verdet mais altas. Um valor máximo da constante de Verdet é alcançado em torno de $V=5 \cdot 10^4$ °/Tm. No entanto, as cerâmicas de sesquióxido (RE_2O_3 , RE = íon terra rara) parecem ser muito promissoras para gerar altos valores de constante de Verdet (quadrado azul), com o valor de $V=10^6$ °/Tm alcançado nesse caso. Portanto, vidros e vitrocerâmicas dopados com terras raras, bem como monocristais dopados com RE (TGG, BGG, YAG, TAG) são promissores para desenvolver novos materiais com alto MO de Verdet

Para desenvolver os altos valores da constante de Verdet em vidros, é necessário combinar as propriedades vantajosas dos cristais com as dos materiais vítreos. Existem duas possibilidades para reunir propriedades de vidros e cristais: incorporar os cristais já preparados no vidro ou desenvolver vitrocerâmicas. A primeira maneira de incorporar cristais no vidro pode ser obtida usando o método de dopagem direta (DDM) durante um processo de têmpera por fusão ou o método de refusão, no qual os cristais de MO são incorporados no vidro refundido. O DDM nos permite obter boas propriedades de vidro com uma dispersão correta das partículas, enquanto o método de refusão nos permite obter uma melhor dispersão de partículas na extensão da qualidade do vidro. Encontrar um bom compromisso nesses dois métodos já mostrou um

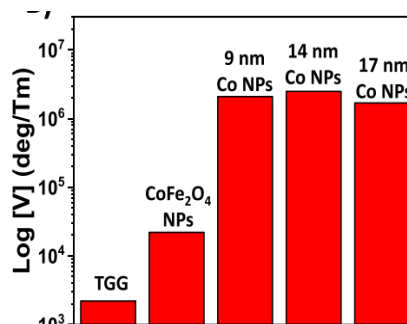


Figura 3: Valores da constante de Verdet V em TGG monocristalino em comparação com nanopartículas. [Car21]

grande sucesso quando Lemiere et al. desenvolveram uma fibra óptica com propriedade de luminescência persistente (PeL) em 2022 [Lem22] na qual partículas de PeL são incorporadas na matriz de vidro pelos métodos DDM e refusão. Este método tem a vantagem de se adequar a qualquer tipo de cristal, desde que exista uma boa correspondência entre a temperatura de fusão dos cristais (alta o suficiente para não serem degradados durante a síntese) e a temperatura de fusão do vidro (baixa o suficiente). Geralmente, o método de refusão é usado para reduzir a temperatura e o tempo de duração da síntese. Um trabalho particular será realizado para desenvolver nanocristais antes de incorporá-los na matriz de vidro, pois é sabido que podemos multiplicar a constante de Verdet por 10 até 10^4 quando os cristais apresentam tamanhos nanométricos [Car21] (*Figura 3*). Para evitar que os cristais sofram degradação durante a síntese, um revestimento de sílica pode ser aplicado na superfície dos nanocristais, como já feito em Orives et al. [Ori20].

Outro método para combinar as propriedades vantajosas dos cristais com as vantagens dos vidros em um material é desenvolver vitrocerâmicas por meio do processo de tratamento térmico. O processo de tratamento térmico permite controlar o crescimento do cristal no vidro e, assim, combinar as propriedades dos cristais e do vidro. Este processo é frequentemente usado para melhorar as propriedades espectroscópicas de materiais dopados com RE. Lemiere et al. [Lem22b] demonstraram recentemente a possibilidade de melhorar as propriedades espectroscópicas de um vidro telurito dopado com Er^{3+} com a composição $68,25\text{TeO}_2\text{--}19,5\text{ZnO--}9,75\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}2,5\text{Er}_2\text{O}_3$ graças à formação de cristais em escala micro à base de Er após um tratamento térmico controlado. Com base nesses resultados, pretende-se reproduzir um trabalho semelhante sobre crescimento e controle de cristais para desenvolver cristais nanométricos e, assim, aumentar o valor de V. Vidros germanato e tungstato contendo Gd_2O_3 ou Tb_4O_7 na composição já foram desenvolvidos e estudados nos últimos anos [Fra21, Zai22, Fer20, Alb24] e mostram que RE na matriz de vidro possui propriedades paramagnéticas. Com base nesses trabalhos, pretende-se aumentar a constante de Verdet dos íons RE no vidro por meio do crescimento de cristais dopados com RE por tratamento térmico controlado. Será feito um estudo específico sobre o controle do tamanho dos cristais. O crescimento de cristais nanométricos é necessário tanto para a capacidade de guiar a luz na fibra óptica resultante, mas também para aumentar o valor da constante de Verdet.

Nem todos os sistemas de vidro são adequados para aplicações na região espectral do infravermelho. As janelas de transmissão de infravermelho de sistemas de vidro comuns são relatadas

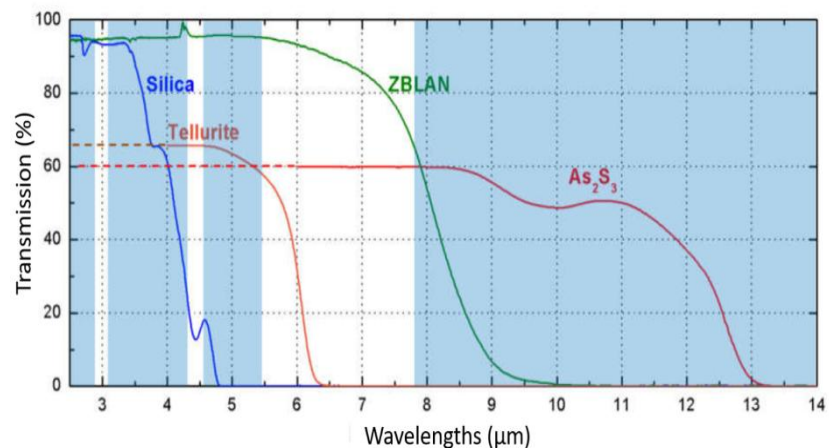


Figura 4: Janelas de transmissão de IR de vidros de sílica, telurito, fluoreto (ZBLAN) e calcogeneto (As_2S_3). As áreas azuis são as janelas atmosféricas visadas para aplicações de detecção.

na Figura 4. O vidro de sílica transmite luz até cerca de 3 μm e sabe-se que a transmissão vai até 2 μm em fibra óptica, o que não é longe o suficiente para atingir a primeira janela atmosférica (3-5 μm , áreas azuis na Figura 4). Esta chamada "janela atmosférica" é direcionada para aplicações de detecção, pois a atmosfera é transparente nesses comprimentos de onda e as bandas de absorção são mais intensas do que em comprimentos de onda mais curtos. Para fins de infravermelho, os vidros de telurito, germanato e calcogeneto são os melhores candidatos devido à sua janela de transmissão e grande adaptabilidade de composição. Embora sua ampla transmissão seja atraente, os vidros calcogeneto não são bons candidatos porque sua síntese deve ser realizada sob ampolas de sílica seladas a vácuo, e não nos permite incorporar facilmente cristais nele. Os vidros de fluoreto e telurito podem atender às necessidades principalmente devido à sua janela de transmissão, fácil síntese e temperatura de fusão. No entanto, os vidros germanato parecem ser os melhores candidatos, casando a possibilidade de adicionar uma grande quantidade de RE na matriz de vidro e uma ampla janela de transmissão. O vidro BGG (boro, germânio e gálio) tem baixa perda em fibra óptica, já é usado para componentes ópticos e é bem conhecido na literatura [Bay02]. Além de ser de fácil síntese, o vidro germanato apresenta excelentes propriedades ópticas, químicas e mecânicas, além de alta solubilidade em terras raras e potencial promissor em termos de propriedades magnéticas, fabricação e puxamento de fibras. Somado a isso, a vasta experiência do grupo do Prof. Nalin no desenvolvimento de vidros germanato para materiais magneto-ópticos (MO) reforça sua posição como um candidato promissor para este estudo.

Já se sabe que os materiais magneto-ópticos (MO) são de grande interesse para muitas aplicações, como sensores de corrente magneto-ópticos, isoladores de Faraday, lasers de infravermelho médio (MIR), dispositivos fotônicos de laboratório em chip, imagens biológicas ou direcionamento de medicamentos [Dai18, Fer20, Fra21, Fra21b, Mo16, Voj19, Voj20, Xu22, Zu22]. O conhecido efeito Faraday (Figura 1) é uma consequência da alta constante de Verdet e descreve a rotação da polarização da luz quando um feixe polarizado é transmitido por um material MO. Quanto maior a constante de Verdet, mais eficientes são os materiais MO. Embora os efeitos MO sejam mais pronunciados em cristais [Car22], a dificuldade de preparar monocristais torna seu uso limitado em dispositivos fotônicos. Uma solução para ainda obter materiais MO eficientes é desenvolver vidros e vitrocerâmicas contendo íons paramagnéticos ou incorporar o material cristalino MO em vidro. No primeiro caso, os íons paramagnéticos se comportarão como materiais ferromagnéticos (apenas na presença de um ímã) e, portanto, darão propriedades magnéticas ao material vítreo. No segundo caso, as propriedades vantajosas dos cristais são combinadas com as vantagens dos materiais de vidro. Embora muito trabalho já tenha sido feito para melhorar as propriedades dos materiais MO no visível e no infravermelho próximo (NIR), o MIR é muito menos explorado [Voj19, Car22] e precisa ser investigado para acompanhar os avanços recentes feitos nesta região espectral.

Os materiais vítreos transparentes têm sido amplamente estudados em sistemas MO para produzir rotações de Faraday significativas. A constante de Verdet é o parâmetro crucial, que precisa ser melhorado, podendo ser realizado pela adição de grandes quantidades de íons paramagnéticos nas matrizes de vidro. Vários estudos mostraram que a constante de Verdet é linearmente dependente da quantidade de terras raras incorporada na matriz de vidro, como Borelli et al. [Bor64] demonstrou pela primeira vez em 1964 com Pr^{3+} e Nd^{3+} em vidros silicato, fosfato e borato. Quanto mais dopantes terras raras o vidro aceita, maior é a constante de Verdet, V . Portanto, o desenvolvimento de novos vidros MO tem sido amplamente estudado (Figura 2) para aumentar a concentração de íons e melhorar a dispersão de terras raras em matrizes de vidro, preservando transparência óptica suficiente nos comprimentos de onda de interesse do material (até 60% T). A Figura 2 (quadrado vermelho) analisa a constante de Verdet medida em alguns vidros, dependendo do tipo de vidro. Parece que a matriz de vidro (matriz diamagnética)

afeta o valor máximo da constante de Verdet atingível, e um valor máximo é alcançado em torno de $V=10^4$ °/T.m. Somente condições criogênicas permitem atingir constantes de Verdet mais altas. Na Figura 2 (quadrado verde), também é claramente visível que os cristais, independentemente do sistema, permitem atingir constantes de Verdet mais altas. Um valor máximo da constante de Verdet é alcançado em torno de $V = 5 \cdot 10^4$ °/Tm, no entanto, as cerâmicas de sesquióxido (RE_2O_3 , RE = íon terra rara) parecem ser muito promissoras para gerar altos valores de constante de Verdet (quadrado azul), com o valor de $V=106$ °/Tm alcançado nesse caso. Portanto, vidros e vitrocerâmicas dopados com terras raras, bem como monocristais dopados com RE (TGG, BGG, YAG, TAG) são promissores para desenvolver novos materiais com alto MO de Verdet

Para desenvolver os altos valores da constante de Verdet em vidros, é necessário combinar as propriedades vantajosas dos cristais com as dos materiais vítreos. Existem duas possibilidades para reunir propriedades de vidros e cristais: incorporar os cristais já preparados no vidro ou desenvolver vitrocerâmicas. A primeira maneira de incorporar cristais no vidro pode ser obtida usando o método de dopagem direta (DDM) durante um processo de têmpera por fusão ou o método de refusão, no qual os cristais de MO são incorporados no vidro refundido. O DDM nos permite obter boas propriedades de vidro com uma dispersão correta das partículas, enquanto o método de refusão nos permite obter uma melhor dispersão de partículas na extensão da qualidade do vidro. Encontrar um bom compromisso nesses dois métodos já mostrou um grande sucesso quando Lemiere et al. desenvolveram uma fibra óptica com propriedade de luminescência persistente (PeL) em 2022 [Lem22] na qual partículas de PeL são incorporadas na matriz de vidro pelos métodos DDM e refusão. Este método tem a vantagem de se adequar a qualquer tipo de cristal, desde que exista uma boa correspondência entre a temperatura de fusão dos cristais (alta o suficiente para não serem degradados durante a síntese) e a temperatura de fusão do vidro (baixa o suficiente). Geralmente, o método de refusão é usado para reduzir a temperatura e o tempo de duração da síntese. Um trabalho particular será realizado para desenvolver nanocristais antes de incorporá-los na matriz de vidro, pois é sabido que podemos multiplicar a constante de Verdet por 10 até 10^4 quando os cristais apresentam tamanhos nanométricos [Car21] (Figura 3). Para evitar que os cristais sofram degradação durante a síntese, um revestimento de sílica pode ser aplicado na superfície dos nanocristais, como já feito em Orives et al. [Ori20].

Outro método para combinar as propriedades vantajosas dos cristais com as vantagens dos vidros em um material é desenvolver vitrocerâmicas por meio do processo de tratamento térmico. O processo de tratamento térmico permite controlar o crescimento do cristal no vidro e, assim, combinar as propriedades dos cristais e do vidro. Este processo é frequentemente usado para melhorar as propriedades espectroscópicas de materiais dopados com RE. Lemiere et al. [Lem22b] demonstraram recentemente a possibilidade de melhorar as propriedades espectroscópicas de um vidro telurito dopado com Er^{3+} com a composição $68,25\text{TeO}_2-19,5\text{ZnO}-9,75\text{Bi}_2\text{O}_3-2,5\text{Er}_2\text{O}_3$ graças à formação de cristais em escala micro à base de Er após um tratamento térmico controlado. Com base nesses resultados, pretende-se reproduzir um trabalho semelhante sobre crescimento e controle de cristais para desenvolver cristais nanométricos e, assim, aumentar o valor de V. Vidros germanato e tungstato contendo Gd_2O_3 ou Tb_4O_7 na composição já foram desenvolvidos e estudados nos últimos anos [Fra21, Zai22, Fer20, Alb24] e mostram que RE na matriz de vidro possui propriedades paramagnéticas. Com base nesses trabalhos, pretende-se aumentar a constante de Verdet dos íons RE no vidro por meio do crescimento de cristais dopados com RE por tratamento térmico controlado. Será feito um estudo específico sobre o controle do tamanho dos cristais. O crescimento de cristais nanométricos é necessário tanto para a capacidade de guiar a luz na fibra óptica resultante, mas também para aumentar o valor da constante de Verdet.

Nem todos os sistemas de vidro são adequados para aplicações na região espectral do infravermelho. As janelas de transmissão de infravermelho de sistemas de vidro comuns são relatadas na Figura 4. O vidro de sílica transmite luz até cerca de $3\text{ }\mu\text{m}$ e sabe-se que a transmissão vai até $2\text{ }\mu\text{m}$ em fibra óptica, o que não é longe o suficiente para atingir a primeira janela atmosférica ($3-5\text{ }\mu\text{m}$, áreas azuis na Figura 4). Esta chamada "janela atmosférica" é direcionada para aplicações de detecção, pois a atmosfera é transparente nesses comprimentos de onda e as bandas de absorção são mais intensas do que em comprimentos de onda mais curtos. Para fins de infravermelho, os vidros de telurito, germanato e calcogeneto são os melhores candidatos devido à sua janela de transmissão e grande adaptabilidade de composição. Embora sua ampla transmissão seja atraente, os vidros calcogeneto não são bons candidatos porque sua síntese deve ser realizada sob ampolas de sílica seladas a vácuo, e não nos permite incorporar facilmente cristais nele. Os vidros de fluoreto e telurito podem atender às necessidades principalmente devido à sua janela de transmissão, fácil síntese e temperatura de fusão.

No entanto, os vidros germanato parecem ser os melhores candidatos, casando a possibilidade de adicionar uma grande quantidade de RE na matriz de vidro e uma ampla janela de transmissão. O vidro BGG (boro, germânio e gálio) tem baixa perda em fibra óptica, já é usado para componentes ópticos e é bem conhecido na literatura [Bay02]. Além de ser de fácil síntese, o vidro germanato apresenta excelentes propriedades ópticas, químicas e mecânicas, além de alta solubilidade em terras raras e potencial promissor em termos de propriedades magnéticas, fabricação e puxamento de fibras. Somado a isso, a vasta experiência do grupo do Prof. Nalin no desenvolvimento de vidros germanato para materiais magneto-ópticos (MO) reforça sua posição como um candidato promissor para este estudo.

O grupo de pesquisa da UNESP trabalhou na síntese e caracterização de algumas composições interessantes de vidro magneto-óptico com altas constantes de Verdet [Fra21]. O mercado de dispositivos magneto-ópticos tem reivindicado dispositivos mais sensíveis com relação à detecção de campos magnéticos baixos. A ordem de grandeza esperada para dispositivos MO para detecção de corrente elétrica está na faixa de 10^{-3} - 10^{-4} T. Cristais MO não atendem a essa escala de sensibilidade, bem como apresentam altos preços associados à sua síntese. Por outro lado, vidros podem ser preparados em diferentes formatos e comprimentos, incluindo fibras ópticas. Com base na equação abaixo, fibras ópticas podem atender ângulos de rotação de Faraday muito altos, aproveitando o comprimento da fibra (L), compensando um valor de constante V eventualmente menor.

$$\theta = VBL,$$

onde V é a constante de Verdet (intrínseca do material), B é o campo magnético e L é o caminho óptico que a luz percorre no dispositivo. É necessário obter composições de vidro estáveis, que não cristalizem com facilidade, e que apresentem constantes Verdet altas e que apresentem perdas ópticas baixas na faixa de aplicação, uma vez que a absorção intrínseca da fibra pode diminuir significativamente a figura de mérito (FOM) para fins práticos.

Pelo que sabemos, as únicas fibras MO disponíveis comercialmente são baseadas em compostos de sílica, e tais materiais apresentam baixa constante de Verdet e, conseqüentemente, baixo efeito Faraday [Sun10, Cruz96]. Para algumas aplicações, como em telecomunicações, esses dispositivos são bons o suficiente, no entanto, para

- [Alb24] L. V. Albino, M. Dussauze, O. Toulemonde, M. Duttine, V. Jubera, D. F. Franco, T. Cardinal, and M. Nalin "Paramagnetic borotungstate glasses with high terbium concentration for magneto optical applications", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 627, 122811 (2024).
- [Bay02] S. S. Bayya, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, and J. A. Wojcik, "Infrared Transparent Germanate Glass-Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, 85, 3114–3116 (2002).
- [Bor64] N. F. Borrelli, "Faraday Rotation in Glasses," *J. Chem. Phys.* 41, 3289–3293 (1964).
- [Cab23] T. D. Cabral, D. F. Franco, E. Fujiwara, M. Nalin, and C. M. B. Cordeiro, "Magnetic Field Fiber Specklegram Sensors Based on Tb³⁺-Doped Magneto-Optical Glasses With High Verdet Constants", *IEEE Sensors Journal*, 23, 7, 6872 – 6879 (2023).
- [Car21] K. J. Carothers, N. P. Lyons, N. G. Pavlopoulos, K.-S. Kang, T. M. Kochenderfer, A. Phan, L. N. Holmen, S. L. Jenkins, I.-B. Shim, R. A. Norwood, and J. Pyun, "Polymer-Coated Magnetic Nanoparticles as Ultrahigh Verdet Constant Materials: Correlation of Nanoparticle Size with Magnetic and Magneto-Optical Properties," *Chem. Mater.* 33, 5010–5020 (2021).
- [Car22] K. J. Carothers, R. A. Norwood, and J. Pyun, "High Verdet Constant Materials for Magneto-Optical Faraday Rotation: A Review," *Chem. Mater.* 34, 2531–2544 (2022).
- [Cruz96] J. L. Cruz, M. V. Andres, M. A. Hernandez, Faraday effect in standard optical fibers: Dispersion of the effective verdet constant *Applied Optics*, 1996, **35**, 922-927.
- [Dai18] J. Dai and J. Li, "Promising magneto-optical ceramics for high power Faraday isolators," *Scripta Materialia* 155, 78–84 (2018).
- [Fer20] R. G. Fernandes, D. F. Franco, V. R. Mastelaro, T. Cardinal, O. Toulemonde, and M. Nalin, "Thermal and structural modification in transparent and magnetic germanoborate glasses induced by Gd₂O₃," *Ceramics International* 46, 22079–22089 (2020).
- [Fra21] D. F. Franco, Y. Ledemi, W. Correr, S. Morency, C. R. M. Afonso, S. H. Messaddeq, Y. Messaddeq, and M. Nalin, "Magneto-optical borogermanate glasses and fibers containing Tb³⁺," *Sci Rep* 11, 9906 (2021).
- [Fra21b] D. F. Franco, R. G. Fernandes, J. F. Felix, V. R. Mastelaro, H. Eckert, C. R. M. Afonso, Y. Messaddeq, S. H. Messaddeq, S. Morency, and M. Nalin, "Fundamental studies of magneto-optical borogermanate glasses and derived optical fibers containing Tb³⁺," *Journal of Materials Research and Technology* 11, 312–327 (2021).
- [Lem22] A. Lemiere, A. Szczodra, S. Vuori, B. Bondzior, T. W. Hawkins, J. Ballato, M. Lastusaari, J. Massera, and L. Petit, "Bioactive phosphate glass-based fiber with green persistent luminescence," *Materials Research Bulletin* 153, 111899 (2022).

- [Lem22b] A. Lemiére, B. Bondzior, I. Aromäki, and L. Petit, "Study of visible, NIR, and MIR spectroscopic properties of Er^{3+} -doped tellurite glasses and glass–ceramics," *Journal of the American Ceramic Society* (2022)
- [Mo16] Z. X. Mo, H. W. Guo, P. Liu, Y. D. Shen, and D. N. Gao, "Luminescence properties of magneto-optical glasses containing Tb^{3+} ions," *Journal of Alloys and Compounds* 658, 967–972 (2016).
- [Ori20] J. R. Orives, W. R. Viali, F. B. Destro, S. W. da Silva, S. J. L. Ribeiro, and M. Nalin, "Embedding CoPt magnetic nanoparticles within a phosphate glass matrix," *Journal of Alloys and Compounds* 848, 156576 (2020).
- [Sun10] L. Sun, S. Jiang, J. D. Zuegel, J. R. Marciante, All-fiber optical isolator based on Faraday rotation in highly terbium-doped fiber *Optics Letters*, 2010, **35**, 706-708.
- [Voj19] D. Vojna, O. Slezák, A. Lucianetti, and T. Mocek, "Verdet Constant of Magneto-Active Materials Developed for High-Power Faraday Devices," *Applied Sciences* 9, 3160 (2019).
- [Voj20] D. Vojna, O. Slezák, R. Yasuhara, H. Furuse, A. Lucianetti, and T. Mocek, "Faraday Rotation of Dy_2O_3 , CeF_3 and $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ at the Mid-Infrared Wavelengths," *Materials* 13, 5324 (2020).
- [Xu22] C. Xu, M. Ou, H. Zhou, and C. Yang, "Preparation and properties of bifunctional $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{GQD}$ composite nanoparticles," *Journal of Rare Earths* 40, 1118–1125 (2022).
- [Zai22] R. Zaiter, M. Dussauze, M. Nalin, E. Fargin, F. Adamietz, S. Danto, O. Toulemonde, and T. Cardinal, "Thermal and structural modification in transparent and magnetic gallogermanate glasses induced by Gd_2O_3 ," *Journal of Alloys and Compounds* 912, 165181 (2022).
- [Zu22] P. Zu, C. C. Chan, L. W. Siang, Y. Jin, Y. Zhang, L. H. Fen, L. Chen, and X. Dong, "Magneto-optic fiber Sagnac modulator based on magnetic fluids," *Opt. Lett.*, OL 36, 1425–1427 (2011).