

Materiais Vítreos com propriedades magneto-ópticas: avanços recentes e perspectivas aplicadas

Douglas Faza Franco¹, Leonardo V. Albino¹, Thiago Augusto Lodi¹, Eduardo Ghezzi¹, João Paulo P. Rodrigues¹, Caio Rodrigo Macedo¹, Ana Elisa Berno¹, Fábio J. Caixeta¹, Elias Paiva F. Neto¹, Sidney J. L. Ribeiro¹, Silvia H. Santagneli¹, Younès Messaddeq¹, Marcelo Nalin¹

¹Instituto de Química de Araraquara (IQCAR), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP),

douglas.franco@unesp.br e marcelo.nalin@unesp.br

RESUMO: Ao longo do último século, os materiais vítreos transformaram a ciência e a tecnologia. O Laboratório de Vidros Especiais (LAViE) e o Laboratório de Materiais Fotônicos (LAMF), do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), em Araraquara-SP, têm se destacado no desenvolvimento de vidros e fibras ópticas com propriedades magneto-ópticas (MO). Esses materiais, baseados em íons de terras raras como Tb^{3+} , Dy^{3+} e Ho^{3+} , são promissores para sensores ultrasensíveis de corrente elétrica e/ou campo magnético. O reconhecimento científico dos resultados impulsionou, em 2023, a criação da startup GlassGlass Technologies, nascida no IQCAR-Unesp, com o propósito de transformar o conhecimento acadêmico em soluções reais para o setor fotônico e energético, consolidando seu protagonismo na ciência brasileira.

Palavras-chave: Efeito Faraday, fibras ópticas, terras raras, vidros magneto-ópticos.

ABSTRACT: In the last century, glassy materials have transformed science and technology. The Special Glasses Laboratory (LAViE) and the Photonic Materials Laboratory (LAMF), of the Institute of Chemistry at São Paulo State University “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp) in Araraquara-SP, have distinguished themselves in the development of optical glasses and fibers with magneto-optical (MO) properties. These materials, which are based on rare-earth ions such as Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ho^{3+} , are promising for ultrasensitive electric current and/or magnetic field sensors. The scientific recognition of these results led to the creation, in 2023, of the startup GlassGlass Technologies. The company aims to translate academic knowledge into real-world solutions for the photonics and energy sectors, solidifying Brazilian science's leading role.

Keywords: Faraday effect, magneto-optical glasses, optical fibers, rare earth.

<http://doi.org/10.5281/zenodo.17966833>

No século passado, diversas composições vítreas revolucionaram o mundo científico em razão de suas amplas aplicações tecnológicas. Nas últimas décadas, a busca incessante por novos materiais tecnologicamente inovadores tem contribuído para o crescimento do campo que estuda materiais com propriedades magneto-ópticas (MO) [1]. Atualmente, os materiais MO vêm despertando o interesse de diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo, em razão de suas diferentes possibilidades de aplicações, tais como isoladores ópticos, transdutores, moduladores, armazenamento de informações e sensores baseados em fibras magneto-ópticas [2]. O crescente avanço do setor industrial, especialmente dos segmentos automobilístico e de geração de energia, demandará, no futuro, sensores com tecnologias mais avançadas e maior sensibilidade para o monitoramento de corrente elétrica e/ou campo magnético. Neste contexto, destacam-se os materiais com propriedades MO, em especial os vidros e as fibras ópticas.

Em termos históricos, o efeito MO foi descoberto em 1845 por Michael Faraday por meio de um experimento que consistiu em posicionar um pedaço de vidro de borossilicato entre os polos de um eletroímã. O efeito Faraday, por sua vez, se caracteriza pela rotação do plano de polarização de um feixe de luz linearmente polarizado que atravessa um meio sob a influência de um campo magnético externo (B) [3]. Tal efeito poder ser descrito pela Equação 1:

$$\theta = V_B \cdot B \cdot l \quad (1)$$

onde θ é o ângulo de rotação de Faraday (tipicamente expresso em radianos), V_B é a constante de Verdet, B é o campo magnético externo aplicado ao meio e l é o caminho óptico do material. A constante de Verdet (V_B) é intrínseca ao material e expressa a magnitude do efeito Faraday, dependendo do campo magnético aplicado, de sua composição química e do comprimento de onda da radiação incidente. Em síntese, o desempenho MO de um material é determinado a partir dos valores de V_B em diferentes regiões do espectro eletromagnético; quanto maior o valor de V_B , maior será a rotação do plano da luz polarizada [3]. Tecnicamente, tais materiais são conhecidos como Rotadores de Faraday, pois são sensíveis à presença de um campo magnético externo e capazes de rotacionar o plano da luz polarizada que os atravessa.

Quanto à rotação da luz plano polarizada, a configuração eletrônica das espécies que compõem um material MO desempenha um papel fundamental no sentido da rotação da luz ao atravessar o meio. Por definição, átomos ou íons com camadas eletrônicas preenchidas ou semipreenchidas dão origem a dois tipos de materiais, conhecidos como diamagnéticos e paramagnéticos, respectivamente.

A constante de Verdet (V_B) reflete a resposta magneto-óptica do material e resulta da soma de contribuições diamagnéticas e paramagnéticas. Quando o valor de V é positivo, ou seja, a rotação ocorre no sentido anti-horário, os efeitos diamagnéticos predominam. Por outro lado, quando a rotação é no sentido horário e V_B assume valor negativo, as contribuições paramagnéticas tornam-se dominantes na amostra. Devemos considerar que os efeitos diamagnéticos são ordens de grandeza menores que os efeitos paramagnéticos, por essa razão materiais com alta suscetibilidade paramagnética são requisitados como os melhores rotadores de Faraday.

Atualmente, diversos estudos na literatura reportam o desenvolvimento de Rotadores de Faraday, incluindo vidros, fibras ópticas e cristais com altos valores de V_B [4-8].

Entre esses materiais, destaca-se o “*Terbium-Gallium Garnet*” ($Tb_3Ga_5O_{12}$), comercialmente conhecido como cristal TGG. O TGG é considerado um dos principais materiais MO pelo seu alto valor de constante de Verdet em 632,8 nm ($V_B = -134 \text{ rad T}^{-1} \text{ m}^{-1}$) [9] e pela aplicabilidade em sistemas ópticos [10]. Entretanto, o método de síntese destas granadas, comumente conhecido como Czochralski, apresenta algumas desvantagens, como o alto custo, o longo tempo de síntese e a limitação no tamanho dos cristais obtidos, geralmente com dimensões inferiores a 10-20 cm. Essa restrição dimensional compromete o desempenho MO, uma vez que reduz o ângulo de rotação (θ) devido ao menor caminho óptico (l) [6]. Portanto, o desenvolvimento de novas composições vítreas, capazes de solubilizar elevadas concentrações de íons paramagnéticos, como os íons terras raras, possibilita o design e a fabricação de fibras com propriedades MO. Deve-se destacar que, na literatura, poucos trabalhos relatam a fabricação de fibras MO, uma vez que tais composições devem atender aos pré-requisitos mencionados anteriormente. A possibilidade de fabricar fibras a partir de

vidros MO representa uma alternativa plausível e vantajosa para o aumento do ângulo de rotação Faraday (θ), já que este é proporcional ao caminho óptico (l) e ao campo magnético (B) aplicado, conforme destacado na Equação (1) [3].

Como informação complementar, o vidro de sílica pura, popularmente conhecido por ser o principal precursor de fibras ópticas comerciais, apresenta baixos valores de V_B em 632 e 1550 nm, iguais a 3,48 e 0,470 rad T⁻¹ m⁻¹, respectivamente [11]. Uma das alternativas para aumentar o valor de V_B de um material, e conseqüentemente, melhorar sua performance MO, consiste na incorporação de íons paramagnéticos com altos valores de momento magnético (μ_{eff}), tais como os íons terras raras Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ e Gd³⁺ [6, 12-15].

Neste sentido, nos últimos anos, o Laboratório de Vidros Especiais (LAViE), liderado pelos professores e pesquisadores Dr. Marcelo Nalin e Dr. Douglas Faza Franco, em colaboração com o Laboratório de Materiais Fotônicos (LAMF), ambos do Instituto de Química de Araraquara (IQCAR) da Universidade Estadual Paulista (Unesp), vem se dedicando ao estudo e caracterização de vidros, fibras ópticas e cristais com propriedades MO [5-7, 14-19].

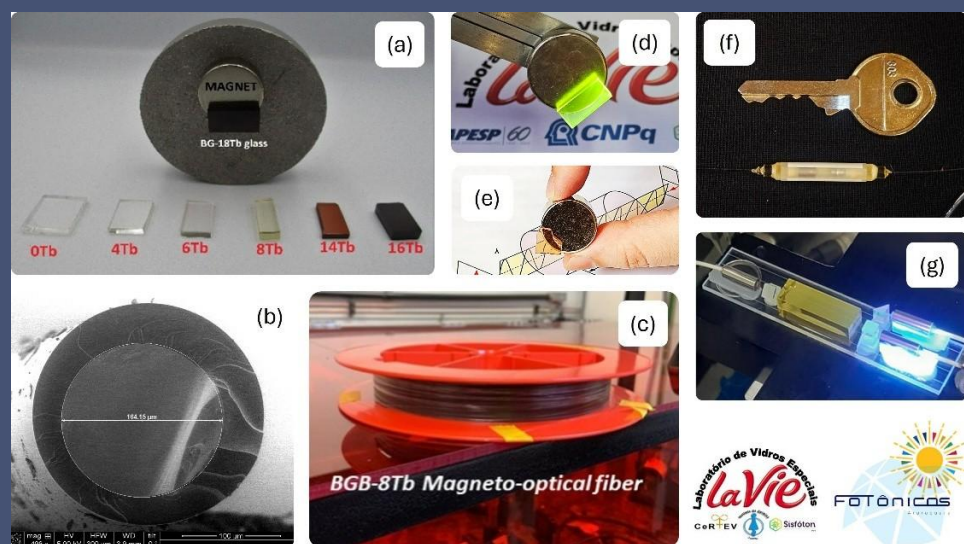


FIGURA 1 - (a) Vidros borogermatos (BGB) contendo alta concentração de Tb₄O₇. (b) e (c) Fibra magneto-óptica obtida a partir do vidro BGB-8Tb [5]. (d) Vidro boroaluminato (BAG) com alta concentração de Tb₄O₇ sob luz ultravioleta e sendo atraído por um ímã. (e) Vidro SbPO₄ dopado com alta concentração de MnO sendo atraído por um ímã [20]. (f) e (g) Rotadores de Faraday baseados em vidros MO desenvolvidos pela GlassGlass Technologies, para monitoramento de campo magnético e corrente elétrica.

Dentre os trabalhos publicados, destacam-se os de Franco *et al.*, que reportam a síntese de vidros borogermanatos com composições (60GeO₂–25B₂O₃–4Al₂O₃–10Na₂O–1PbO e 41GeO₂–25B₂O₃–4Al₂O₃–10Na₂O–20BaO) contendo altas concentrações de íons Tb³⁺ [5,7]. Nestes trabalhos, todos os vidros tiveram as suas propriedades térmicas,



estruturais, ópticas e magnéticas estudadas sistematicamente. Em 2021, alguns desses trabalhos ganharam destaque na mídia e foram mencionados no boletim da Agência FAPESP e em outros canais de comunicação [17].

Como citado anteriormente, para se obter uma boa resposta magnética é necessário que haja altas concentrações de íons paramagnéticos, como o Tb^{3+} , dissolvidos em uma matriz vítrea que permita a solubilização de terras raras, como ocorre nos vidros baseados em borogermanatos. No entanto, nos últimos anos, o preço do óxido de germânio tem aumentado significativamente, tornando esses vidros comercialmente inviáveis. Dessa forma, a busca por novos sistemas vítreos que não utilizem germânio vem sendo intensificada e estudada como alternativa pelo nosso grupo de pesquisa. Recentemente, a primeira tese de doutorado em vidros magneto-ópticos intitulada *"Synthesis and study of glasses with magneto-optical properties containing transition metals and rare earths"* foi defendida por Leonardo V. Albino, sob orientação do Prof. Dr. Marcelo Nalin e em co-tutela com o Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux da Université de Bordeaux (ICMCB-UB), França, sob orientação do Dr. Thierry Cardinal e gerou três trabalhos sobre vidros magneto-ópticos que não utilizam germânio [20].

Além disso, a crescente tensão comercial em torno das terras raras, marcada pela restrição das exportações chinesas e pela taxação norte-americana, mostra a fragilidade do modelo atual de suprimento mundial destes metais estratégicos. Diante desse cenário, a mineração urbana desponta como uma alternativa ambientalmente viável, permitindo a recuperação de elementos de alto valor tecnológico agregado a partir de resíduos eletrônicos, ímãs permanentes e lâmpadas fluorescentes descartadas. Utilizando esse princípio, um trabalho publicado recentemente reportou a síntese de vidros MO utilizando o resíduo de lâmpadas fluorescentes como fonte de terras raras, principalmente európio (Eu) e térbio (Tb). Publicado pela estudante de graduação em química do IQCAR-Unesp e bolsista de iniciação científica (CNPq), Ana Elisa Berno, sob a orientação do professor Dr. Douglas Faza Franco, o trabalho utilizou vidros borogermanatos contendo diferentes proporções em massa (%m/m) de resíduo de lâmpadas fluorescentes (até 50% m/m) atingindo um valor máximo de constante de Verdet (V_B) $-40,9 \text{ rad T}^{-1}\text{m}^{-1}$ em 632,8 nm, destacando o potencial desses vidros como

rotadores de Faraday. Esse foi o primeiro trabalho publicado a empregar resíduos de lâmpadas para a síntese de vidros para aplicações magneto-ópticas [14].

Os trabalhos publicados por nossos grupos de pesquisa nos últimos anos permitiram a ampliação de novos horizontes, especialmente no que se refere à imersão no empreendedorismo. Diante do enorme potencial de aplicação dos materiais desenvolvidos nas áreas de fotônica e magneto-óptica, surgiu, em 2023, a *startup GlassGlass Technologies*, uma empresa com o DNA IQCAR-Unesp, totalmente brasileira, com o objetivo de desenvolver novos rotadores de Faraday, com potencial aplicação na criação de sensores magneto-ópticos voltados à detecção de corrente elétrica e/ou campo magnético.

O nosso grupo de pesquisa segue com o propósito de fortalecer a ciência brasileira por meio da inovação em materiais vítreos avançados. Os trabalhos desenvolvidos no Instituto de Química da Unesp demonstram o papel essencial da universidade pública na geração de conhecimento científico e tecnológico de ponta, com aplicações diretas em setores estratégicos como energia e sensoriamento.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos (no 2013/07793-6; 2023/04832-2; 2016/16900-9; 2018/19272-4; 2023/09906-4 e 2025/10231-7); ao CNPq (no 407747/2022-2); ao Sisfóton-MCTI (Sistema Nacional dos Laboratórios de Fotônica, no 384430/2024-4); a Université Laval (COPL); ao IQCAR-Unesp e a *GlassGlass Technologies*.



REFERÊNCIAS

- [1] Blanc, W *et al.*, “The past, present and future of photonic glasses: A review in homage to the United Nations International Year of Glass 2022, Progress in Materials Science”, Vol. 134, p. 101084, 2023, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101084.
- [2] Franco, D.F *et al.*, “Magneto-optical borogermanate glasses and fibers containing Tb³⁺”, Scientific Reports, Vol. 11, p. 9906, 2021, DOI:10.1038/s41598-021-89375-1.
- [3] Yamane, M *et al.*, “Glasses for photonics”, Cambridge University Press, 2000. DOI: 10.1017/CBO9780511541308.
- [4] Cabral, T. D *et al.*, “Magnetic field fiber specklegram sensors based on Tb³⁺-doped magneto-optical glasses with high verdet constants”, IEEE Sensors Journal, Vol. 23, p. 6872-6879, 2023, DOI: 10.1109/JSEN.2023.3244120.
- [5] Franco, D.F *et al.*, “Magneto-optical borogermanate glasses and fibers containing Tb³⁺”, Scientific Reports, Vol. 11, p. 9906, 2021, DOI:10.1038/s41598-021-89375-1.
- [6] Albino, L. V *et al.*, “Paramagnetic borotungstate glasses with high terbium concentration for magneto-optical applications”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 627, p. 122811, 2024, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122811.
- [7] Franco, D.F *et al.*, “Fundamental studies of magneto-optical borogermanate glasses and derived optical fibers containing Tb³⁺”, Journal of Materials Research and Technology. 2021, Vol. 11, p. 312–327, DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.01.010.
- [8] Franco, D. F *et al.*, “Multimode magneto-optical fiber based on borogermanate glass containing Tb³⁺ for sensing applications”, Materials, Vol. 18, p. 4736, 2025, DOI: doi.org/10.3390/ma1820473.
- [9] Jin, W *et al.*, “Fabrication and magneto-optical properties of TGG transparent ceramics”, Physica B: Condensed Matter, Vol. 555, p. 96-98, 2019, DOI: 10.1016/j.physb.2018.11.053.
- [10] Elliott, R (Ed.), “Magnetic properties of rare earth metals”, Springer Science & Business Media, 1972, DOI: 10.1007/978-1-4757-5691-3.
- [11] Liu, Z *et al.*, Study of the Verdet constant of the holmium-doped silica fiber, OSA Continuum, Vol. 3, p. 1096-1104, 2020, DOI: 10.1364/OSAC.390111.
- [12] Elisa, M *et al.*, “Thermal, structural, magnetic and magneto-optical properties of dysprosium-doped phosphate glass”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 521, p. 119545, 2019.
- [13] Fan, X *et al.*, “Spectroscopic properties and quenching mechanism of 2 μ m emission in Ho³⁺ doped germanate glasses and fibers”, Optical Materials Express, Vol. 5, p. 1356-1365, 2015, DOI:10.1364/OME.5.001356.
- [14] Elisa Berno, A *et al.*, “Recycled rare earth ions from e-waste in borogermanate glasses for magneto-optical applications”, Chemistry – An Asian Journal, Vol. 20, p. e202401613, 2025, DOI: 10.1002/asia.202401613.
- [15] Fernandes, R. G *et al.*, “Thermal and structural modification in transparent and magnetic germanoborate glasses induced by Gd₂O₃”, Ceramics International, Vol. 46, p. 22079-22089, 2020, DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.227.
- [16] Albino, L. V *et al.*, “Magnetic and magneto-optical properties of manganese-containing antimony phosphate glasses – An alternative to Faraday rotators”, Optical Materials, Vol. 147, p. 114674, 2024, DOI: 10.1016/j.optmat.2023.114674.
- [17] Arantes, J. T., “Fibra capaz de detectar campos magnéticos extremamente fracos é produzida na Unesp”, FAPESP, 2021, <https://agencia.fapesp.br/fibra-capaz-de-detectar-campos-magneticos-extremamente-fracos-e-produzida-na-unesp/36509>.
- [18] Agência FAPESP. “Fibra detecta campos magnéticos do cérebro aos vulcões”. Inovação tecnológica, 2021, <https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/>.
- [19] Douglas F. F *et al.*, “Structural Study of the Germanium–Aluminum–Borate Glasses by Solid State NMR and Raman Spectroscopies, The Journal of Physical Chemistry C”, Vol 124, p. 24460-24469, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c07810.
- [20] Albino, L. V., “Síntese e estudo de vidros magneto-ópticos contendo metais de transição e terras raras”. Tese de doutorado, 2023, <https://repositorio.unesp.br/entities/publication/3326b73b-9095-4a86-a461-51bc753d05e0>.