2018, Т. 160, кн. 4 С. 631–643 ISSN 2541-7746 (Print) ISSN 2500-2198 (Online)

УДК 538.955+537.635+547.912+539.213.2

# О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КВАНТОВЫХ МАГНИТОМЕТРОВ В СКВАЖИННОЙ АППАРАТУРЕ ЯМР

А.С. Александров, М.М. Дорогиницкий, М.С. Тагиров, В.Д. Скирда Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

#### Аннотация

Одной из ключевых проблем ядерного магнитного каротажа (ЯМК) является низкая чувствительность. Уже в 1991 г. было предложено применить сверхпроводящие квантовые интерферометры (СКИ) для повышения отношения сигнал/шум в проборах ЯМК, однако такая возможность до сих пор не была реализована по причинам сложности создания и удержания низких температур, требуемых для работы СКИ в скважинных условиях. В работе рассмотрены возможности повышения отношения сигнал/шум в аппаратуре ЯМК с учетом новых достижений в области СКИ ЯМР и разработанных в последнее время СКИ на высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП). Проведены оценки выигрыша в чувствительности за счёт использования СКИ в качестве предварительного усилителя для регистрации сигнала ЯМР. Показано, что на частотах резонанса до 700 кГц предварительный усилитель на основе СКИ может дать выигрыш в 100 и более раз.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, квантовый магнитометр СКВИД, каротаж, предварительный усилитель, приемная антенна

#### Введение

К наиболее актуальным задачам ЯМР-каротажа, как и каротажа вообще, следует отнести необходимость улучшения характеристик приборов по параметрам чувствительности, глубинности, а также по объёму получаемой информации. Главной проблемой приборов, основанных на явлении ядерного магнитного резонанса, является недостаточная чувствительность [1]. Как правило, её пытаются решить оптимизацией приемного тракта, включающего в себя систему приемных антенн и предварительный усилитель. При этом последний выполняется обычно по стандартным схемам с использованием низкошумящих транзисторов. В результате проблема увеличения отношения сигнал/шум в конечном счёте сводится к правильному выбору активных малошумящих транзисторов для предварительного усилителя и точному согласованию его входного сопротивления с выходным сопротивлением приёмной антенны. В этой связи следует обратить внимание на патент [2], в котором описаны малошумящая антенна и элементы согласования в устройстве для ЯМР-исследований. Опыт показывает, что даже при идеальном согласовании антенного узла с предварительным усилителем уровень сигнал/шум в условиях каротажной аппаратуры оказывается далеко недостаточным.

## 1. Магнитометры на основе СКВИДов

В настоящее время все большее применение для детектирования сигнала ЯМР в низких полях находят сверхчувствительные магнитометры на основе СКВИДов



Рис. 1. (a) конфигурация стационарного СКВИД, х – контакты Джозефсона; (b) вольтамперные характеристики для приложенного потока  $n\Phi_0$  или  $(n+1/2)\Phi_0$ ; (c) зависимость напряжения V от потока  $\Phi$  для постоянного тока смещения  $I_B$ , демонстрирующая превращение изменения потока  $\delta\Phi$  в изменение напряжения  $\delta V$  [8]

(Superconducting Quantum Interference Device – SQUID) – сверхпроводящих квантовых интерферометров (СКИ) [3, 4].

СКИ применяются при измерениях многих физических величин (таких как ток, напряжение, магнитное поле, градиент магнитного поля), которые могут быть преобразованы в магнитный поток. СКВИД изготавливаются из низкотемпературных сверхпроводников (НТСП) с критической температурой ниже 77 К или из высокотемпературных (ВТСП) с критической температурой выше 77 К. Магнитометры на основе НТСП обладают сверхвысокой чувствительностью, широкой полосой частот и малыми размерами. Для оптимизации параметров СКИ применяются различные методы [5–7]. В СКВИДе [3] комбинируется два эффекта, основанных на явлении сверхпроводимости: эффект Джозефсона и квантование магнитного потока. Первый состоит в протекании сверхпроводящего тока через туннельный контакт с тонким слоем диэлектрика, когда толщина слоя меньше или порядка длины когерентности куперовской пары электронов (10<sup>-7</sup>-10<sup>-5</sup> см). В области контакта происходит интерференция когерентных токов, исходящих из обеих частей сверхпроводника. Квантование магнитного потока означает, что магнитный поток, связанный со сверхпроводящим кольцом, может принимать значения, кратные величине кванта магнитного потока  $\Phi_0 = h/2e \approx 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Tr} \cdot \text{m}^2$ .

СКВИД имеет два контакта Джозефсона, соединенных параллельно в сверхпроводящий контур с индуктивностью L, как показано на рис. 1. Когда через контакты пропускают ток смещения  $I_B$ , меньший критического, СКВИД работает в стационарном режиме (DCSQUID). Каждый контакт обладает ёмкостью и шунтирован сопротивлением R для создания негистерезисной вольтамперной характеристики, как показано на рис. 1, b. Когда магнитный поток  $\Phi$  (создаваемый внешним магнитным полем) сквозь контур изменяется, критический ток осциллирует между максимальным значением при  $\Phi = n\Phi_0$  и минимальным при  $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$  с периодом  $\Phi_0$ . В присутствии постоянного тока смещения  $I_B$  напряжение на контуре



Рис. 2. Устройство преобразователя потока. Образец располагается в приёмной катушке с индуктивностью  $L_p$ . Катушка  $L_i$  индуктивно связана с СКВИД [8]

периодически изменяется в зависимости от величины потока  $\Phi$ , как показано на рис. 1, *b*, *c*. Обычно СКВИД работает в режиме, когда малые вариации потока  $\delta\Phi$  создают максимальные изменения в напряжении  $\delta V$ . Это напряжение  $\delta V$  усиливается полупроводниковой электроникой, то есть СКВИД представляет собой преобразователь магнитного потока в напряжение.

### 2. СКВИД для регистрации сигнала ЯМР

Устройство, обеспечивающее связь магнитного потока, созданного прецессией спинов в приёмной катушке прибора ЯМР, со СКВИДом, (сверхпроводящий преобразователь потока) схематично представлено на рис. 2. Приёмная катушка  $L_p$ , намотанная из Nb-провода, соединяется с входной катушкой СКВИД (с индуктивностью  $L_i$ ). Такая сверхпроводящая замкнутая цепь сохраняет магнитный поток. Соответственно, изменение потока  $\delta\Phi$  в приёмной катушке генерирует сверхпроводящий ток  $\delta I = -\delta\Phi/(L_p + L_i)$  в преобразователе и поток –  $\delta\Phi \cdot M_i/(L_p + L_i)$  в СКИ. Здесь  $M_i$  – взаимная индуктивность СКИ и входной катушки. В первом приближении передача потока от приёмного контура к СКИ оптимизирована при  $L_i = L_p$ .

Имеется несколько возможных схем использования чувствительных магнитометров на основе СКВИД для регистрации сигнала ЯМР. Изначально детектировалось изменение продольной компоненты намагниченности  $M_z$  в ходе развертки частоты переменного магнитного поля около резонансного значения или при действии радиочастотного импульса (РЧ-импульса) резонансной частоты. Такая техника приемлема для объектов с большим отношением  $T_1/T_2$ . Альтернативный метод заключается в детектировании прецессирующей намагниченности  $M_{xy}$ , образующейся после РЧ-импульса, как в обычном методе ЯМР, то есть СКВИД должен работать в РЧ-диапазоне. При этом, как правило, СКВИД входит в состав запирающего магнитный поток контура (Flux-Locked Loop, FLL) с дополнительной положительной обратной связью, как показано на рис. 3. В такой схеме катушка L и переменный резистор R подключены параллельно к СКВИД. Когда в СКИ появляется магнитный поток, изменение напряжения создает ток через катушку L, который индуцирует дополнительный магнитный поток в СКВИДе. В зависимости от знака  $V_{\Phi}$  этот поток либо добавляется (положительная обратная связь), либо вычитается из исходного потока (отрицательная обратная связь). Глубина



Рис. 3. Схема запирающего магнитный поток контура: 1 – предварительный усилитель, 2 – усилитель, 3 – интегратор,  $R_f$  – сопротивление обратной связи [8]

обратной связи регулируется переменным сопротивлением R. Такая обратная связь изменяет вольт-веберную характеристику СКВИД, увеличивая её наклон в рабочей точке, так что выход СКВИДа может быть прямо соединен с малошумящим предварительным усилителем 1, как показано на рис. 3, работающим при комнатной температуре. После усилителя 2 сигнал поступает на интегратор 3, а затем через сопротивление обратной связи  $R_f$  – на катушку  $M_f$ , индуктивно связанную с СКВИДом.

Таким образом, приёмная катушка связана сверхпроводящим преобразователем потока с входной катушкой СКВИДа и детектирующая цепь не является резонансной. Тем самым достигается увеличение полосы пропускания системы (до нескольких МГц), что особенно актуально для объектов с короткими временами релаксации  $T_2$ .

Другой режим применения стационарного СКВИДа для детектирования сигнала ЯМР используется в случае образцов с малой спиновой плотностью. Это настроенный спектрометр, когда СКВИД работает как РЧ-усилитель слабого сигнала с несколькими параллельными резонансными контурами во входной цепи, настроенной на определенную частоту. В этом случае отношение сигнал/шум возрастет с частотой резонанса быстрее, чем для широкополосной входной цепи, когда эта зависимость является линейной. В результате при достаточно высоких частотах может быть получен выигрыш в чувствительности за счёт сужения полосы пропускания. Эта частотная граница зависит от параметров СКВИДа (температуры приёмной катушки, ЯМР-параметров исследуемого образца) и обычно составляет несколько сотен килогерц. В частности, для коммерческих СКИ с энергетической чувствительностью  $\varepsilon = 500\hbar$  ( $\hbar$  – постоянная Планка), при температуре катушки 4.2 K и временем  $T_2 = 1 \text{ мс}$ , не зависящем от частоты, граничная частота составляет ~ 700 кГц. При этом добротность выбиралась  $Q \approx 30$ , чтобы достичь значения времени парализации 100 мкс. Граничная частота растет с уменьшением є и T<sub>2</sub> и ростом температуры катушки. Соответственно, настроенный режим дает улучшение чувствительности при высоких частотах для систем с длинным  $T_2$ , особенно, в ситуациях, когда катушка может охлаждаться.

Одна из возможных конструкций приёмной ячейки импульсного спектрометра ЯМР с использованием СКВИДа представлена на рис. 4. Приёмная и РЧ-катушки седловидного типа представляют собой ортогональные друг другу двухпроводные линии Гельмгольца (Nb), первая с двумя витками, а вторая с 20 витками. Обе катушки находятся внутри соленоида (Nb), создающего постоянное магнитное поле  $H_0$  (15 мTл). Вся эта конструкция окружена свинцовым экраном для исключения флуктуаций внешнего магнитного поля, а дьюар – двумя концентрическими экранами для ослабления магнитного поля Земли (ниже 0.1 мкTл).



Рис. 4. Приёмная ячейка импульсного спектрометра ЯМР с использованием СКВИДа [8]

В работах [9, 10] отмечается, что СКВИД-магнитометр реагирует на любые изменения магнитного потока, поэтому необходимо предотвратить прямое воздействие (интерференцию) РЧ-поля и катушки магнитометра и провода (выводы). Это достигается, в частности [9], экранированием выводов свинцовой фольгой и размещением вокруг ячейки (образца) между преобразователем потока и РЧ-катушкой трубки с толщиной стенок 0.25 мм из серебра высокой чистоты (6N).

## 3. Преимущества СКВИД-детектирования сигнала ЯМР

3.1. Выигрыш в чувствительности. В методе ЯМР равновесная намагниченность  $M_z$  исследуемого объекта появляется за счёт преимущественной ориентации магнитных моментов ядер вдоль направления внешнего постоянного магнитного поля  $H_0$ . При воздействии переменного магнитного поля резонансной частоты вектор намагниченности отклоняется от своего равновесного положения. В результате продольная намагниченность уменьшается на величину  $\Delta M_z$  и появляется поперечная компонента  $M_{xy}$ , прецессирующая вокруг направления  $H_0$  с частотой резонанса. Эта прецессия наводит в приёмной катушке обычного прибора ЯМР напряжение, пропорциональное полю  $H_0$  (частоте резонанса  $\omega_0$ ) и быстроте изменения магнитного потока  $d\Phi/dt$ , связанного с приёмной катушкой, которая, в свою очередь, также пропорциональна  $\omega_0$ . В итоге полезный сигнал (напряжение) при температуре T оказывается пропорциональным  $\omega_0^2 T$  (или  $H_0^2/T$ ). Это и определяет преимущество высокополевых приборов при использовании традиционного метода детектирования, основанного на явлении электромагнитной индукции, с одной стороны, и выигрыш в чувствительности при гелиевых температурах, с другой стороны. Для компенсации потери чувствительности в низких полях используются усилители на основе стационарных СКВИДов. Они характеризуются значительно меньшим уровнем шумов в килогерцовом диапазоне частот в сравнении с обычными усилителями [11]. Это преимущество обусловлено тем, что СКВИД детектирует непосредственно магнитный поток, а не скорость его изменения, то есть он работает как чувствительный магнитометр, регистрируя изменение статической намагниченности  $\Delta M_z$ , пропорциональное  $\omega_0$ . Кроме того, в этом режиме входная цепь является широкополосной и позволяет детектировать сигналы в полосе частот от 0 до 5 МГц.

Относительное изменение Z-компоненты намагниченности при резонансном поглощении РЧ-мощности дается соотношением

$$\frac{\Delta M_z}{M_z} = \frac{(\gamma H_1)^2 T_1 T_2}{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}.$$
(1)

Здесь  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $H_1$  – амплитуда переменного магнитного поля,  $T_1$  и  $T_2$  – времена релаксации.

Изменение магнитного потока в катушке СКИ за счёт  $\Delta M_z$  определяется величиной

$$\Delta \Phi_{\rm ext} = 4\pi \Delta M_z f A_{\rm eff},\tag{2}$$

где f – фактор переноса потока, и  $A_{\text{eff}}$  – эффективная площадь поперечного сечения образца. При этом выигрыш в отношении сигнал/шум (S/N) при СКВИДдетектировании (по потоку  $\Phi$  в сравнении с обычным методом (по напряжению V) можно оценить из соотношения [12, 13]

$$\frac{(\Phi_S/\Phi_N)_{\max}}{(V_S/V_N)_{\max}} = \frac{16\pi^2 r^2 f}{10^{-4} \Phi_0 B_s^{1/2}} \frac{(4kTBF)^{1/2}}{K\eta (\pi Q\omega_0 V_c)^{1/2}} \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2}.$$
(3)

Здесь  $B_s$  – полоса пропускания, характерная для СКИ ЯМР, r – радиус образца,  $\Phi_0 = 2.0710^{-15}$  Тл·м<sup>2</sup> – квант потока, B – полоса пропускания в обычном методе ЯМР, F – коэффициент шума детектора,  $\eta$  – фактор заполнения катушки, Q – добротность катушки,  $V_c$  – объём катушки, K – множитель порядка 1, определяемый геометрией катушки. Значения остальных параметров в приведённом соотношении определяются в каждом конкретном случае. Например, в [9] f = = 1/20, r = 2 мм,  $B_s \approx 1$  Гц,  $Q = 100, \eta = 0.5, K = 1, F = 1.3, V_c = 0.2$  см<sup>3</sup>, B = 1 Гц (стационарный метод ЯМР), T = 300 К. В итоге имеем

$$\frac{(\Phi_S/\Phi_N)_{\max}}{(V_S/V_N)_{\max}} = \frac{1.8 \cdot 10^3}{\omega_0^{1/2}} \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2}.$$
(4)

Таким образом, СКИ ЯМР дает наибольший выигрыш при низких резонансных частотах, длинных  $T_1$  и коротких  $T_2$  и может достигать величины ~ 1000 [9].

Для условий ЯМР-каротажа в магнитном поле Земли выигрыш в отношении сигнал/шум при использовании СКВИД-детектирования оценивается по аналогичному соотношению [14]

$$\frac{2,2\cdot 10^3}{\omega_0^{1/2}} \cdot \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2},\tag{5}$$

где  $\omega_0 \approx 2000$  Гц,  $T_1 \approx 1$  с,  $T_2 \approx 20 \div 50$  мс. В итоге отношение S/N увеличивается в 139 раз по сравнению с обычным способом детектирования. Более того, эта значение оказывается еще больше с учетом времени парализации (около 25 мс), характерного для существующего метода ЯМР-каротажа в земном поле.

**3.2.** Возможность прямого измерения  $T_1$ -релаксации. Одним из недостатков стандартного метода детектирования сигнала ЯМР является длительное время, необходимое для регистрации кривой  $T_1$ -релаксации. Это особенно критично в условиях ЯМР-каротажа, когда время  $T_1$  много больше времени  $T_2$ , и для его измерения требуется многократное повторение импульсного воздействия с временем ожидания ~  $5T_1$ . При использовании метода СКВИД-детектирования сигнала ЯМР кривая восстановления продольной намагниченности регистрируется непосредственно («за одно прохождение»), так как СКИ откликается именно на изменение продольной намагниченности  $\Delta M_z$ , вызванной резонансным воздействием. Необходимость регистрации формы релаксационного процесса обусловлена её связью с размером пор, заполненных жидкостью, и распределением этих пор по размерам. Размеры пор и их распределение позволяют получить кривую капиллярного давления, связанную с проницаемостью исследуемых пород [15].

**3.3.** Выигрыш в разрешении. Неоднородное уширение линии ЯМР определяется разбросом значений магнитного поля  $\Delta H_0$  в пределах образца, который можно связать с относительной неоднородностью поля  $H_0$  ( $\Delta H_0/H_0$ ). Следовательно, при заданной величине  $\Delta H_0/H_0$ , определяемой конструкцией прибора (магнита), уширение пропорционально величине поля  $H_0$ . Соответственно, чтобы получить ширину линии 1 Гц в поле 200 кЭ (резонансная частота протонов составляет  $\omega_0/2\pi = 860$  МГц), относительная неоднородность должна составлять  $\sim 10^{-9}$ , а для магнитного поля Земли 0.5 Э (частота резонанса  $\sim 2$  кГц) величина  $\Delta H_0/H_0$  должна быть всего лишь  $5 \cdot 10^{-4}$ . Таким образом, понижение магнитного поля резко сокращает требования к однородности поля магнита. Соответственно, уменьшается вклад внутренних неоднородностей магнитного поля, обусловленных скачками магнитной восприимчивости на границе раздела жидкость – твёрдая фаза или газ – твёрдое тело в объёме исследуемого образца, которые всегда имеют место при ЯМР-каротаже скважин.

Первые применения СКИ для детектирования сигнала ЯМР заключались в регистрации изменений статической ядерной намагниченности при протяжке частоты переменного магнитного поля около резонансного значения или адиабатически быстрого прохождения [10, 12, 13, 16–21] при температуре жидкого гелия. Это обусловлено тем, что при таких температурах время релаксации  $T_1$ , как правило, очень длинное ( $\sim 1000$  с), а  $T_2$  – очень короткое.

Тем не менее СКВИД-детекторы используются и в импульсных спектрометрах ЯМР, обладающих рядом преимуществ перед стационарными приборами [22–24]. При этом для уменьшения времени  $T_1$  используют два способа. В первом образец имеет комнатную температуру, а детектирующая катушка и СКВИД – 4.2 К [25, 26]. При этом требуется значительно более длительное накопление сигнала из-за температурного уменьшения амплитуды намагниченности. На одном из таких спектрометров были получены изображения двухфазной смеси вода-масло (1 см<sup>3</sup>) в поле 9.4 мТл и наложении градиента магнитного поля 3 мТл/м [27].

Другой способ состоит в использовании парамагнитного допинга при сохранении гелиевых температур образца, что, в свою очередь, открывает возможность усиления сигнала за счёт динамической поляризации ядер.

Конструкция ЯМР-спектрометров, работающих в импульсном и стационарном режимах с применением СКВИД-детектора, описана в [8, 10]. Приведено также устройство приёмной ячейки импульсного ЯМР-спектрометра, которая использовалась для регистрации спектров и измерения времени  $T_1$  ядер <sup>129</sup>Хе после поляризации оптической накачкой на частотах вплоть до 200 Гц и температуре 4.2 К [8].

В работе [29] описана конструкция импульсного спектрометра ЯМР с использованием СКВИД, работающего в ультранизких полях с малым количеством образца (~ 0.14 мл) при комнатной температуре. Возможности прибора демонстрируются путем наблюдения сигнала протонов воды в магнитном поле 93 нГл (частота 4.0 Гц) с использованием предполяризующего импульса (2 мГл) в течение времени больше  $3T_1$ . Время начала регистрации сигнала составляла ~ 300 мкс. В результате была зарегистрирована линия шириной ~ 0.20 Гц. Отмечается, что предложенная комбинация компактной экранирующей системы и двухкаскадного СКИ позволяет

осуществлять высокое разрешение на малом количестве образца при значительно менее строгих требованиях к экранировке помещения и потенциальной портативности оборудования. При этом истинное время релаксации  $T_2$  может регистрироваться непосредственно по спаду свободной индукции (ССИ) без привлечения метода спин-эхо и при отсутствии влияния диффузии. Для 2-фазной смеси воды и минерального масла (1:4 по массе) в поле 55 мкТл наблюдается двухкомпонентный ССИ (300 K), что позволяет определить отношение вода/масло. Значение  $T_2^* = 20$  мс короткой компоненты соответствует значению для чистого масла, полученному в том же поле. В работе [28] на частоте резонанса ~ 100 кГц (<sup>195</sup> Pt,  $B_0 = 10$  мГл) длительность и амплитуда 90<sup>0</sup>-го импульса составляли 29 мкс и 0.1 мГл соответственно. При этом время парализации  $\tau \approx 10$  мкс, а полоса пропускания 3.4 МГц, что позволяет измерять достаточно малые времена релаксации  $T_2$ .

Известна [29] идея применения сверхпроводящего квантового интерферометра в качестве детектора в модифицированном приборе ЯМК. Модификация заключалась в использовании двух встречных сверхпроводящих магнитов вместо обычного поляризующего соленоида для увеличения поперечной глубины исследования скважины. Однако применению СКВИДа как детектора в каротажном приборе препятствуют соображения безопасности при использовании жидкого гелия в условиях скважины.

Таким образом, обеспечивается увеличение отношения сигнал/шум на несколько порядков по сравнению с существующими приборами ЯМК и возможность прямой регистрации  $T_1$ -спадов земных формаций без необходимости повторения циклов поляризации. При этом синусоидальный (частота  $\omega_0$ )  $T_2$ -спад отделяется от  $T_1$ -спада (частота почти 0) с помощью электронного узкополосного фильтра в виде медного листа, экранирующего детектирующие катушки за счёт вихревых токов, или с помощью цифрового фильтра, используемого в режиме реального времени или в ходе последующей обработки результатов измерений.

#### Заключение

Из вышеприведённого анализа следует, что использование предварительного усилителя на основе СКВИД – достаточно перспективное направление исследований, так как может дать существенный прорыв в области повышения отношения сигнал/шум для сигнала ЯМР в разрабатываемом приборе. Однако очевидно, что велики еще и сопутствующие проблемы. Например, важной проблемой будет обеспечение работоспособности СКВИДа в скважинных условиях.

### Литература

- Casanova F., Perlo J., Blumich B. Single-sided NMR // Casanova F., Perlo J., Blumich B. (Eds.) Single-Sided NMR. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. – P. 1–10.
- Пат. 2376588 С2 РФ. Антенная система для обнаружения ядерного магнитного резонанса, исключающая влияние наведенных помех и переходных процессов / Федотов В.В., Литвинов Ю.С., Нестерова Ж.Ю., Федотов А.В. № 2007126500/28; заявл. 11.07.2007; опубл. 20.01.2009, Бюл. № 28. 3 с.
- Clarke J., Braginski A.I. The SQUID Handbook Vol. I Fundamentals and technology of SQUIDs and SQUID systems. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 409 p.
- Greenberg Ya.S. Application of superconducting quantum interference devices to nuclear magnetic resonance // Rev. Mod. Phys. – 1998. – V. 70, No 1. – P. 175–222. – doi: 10.1103/RevModPhys.70.175.

- Patent US 023161 A. Low-noise SQUID / Dantsker E., Clarke J. Apl. No. 09/032171; Filed Feb. 27, 1998.; Pud. Date: Feb. 8, 2000.
- Patent US 2011/0210738 A1. Low field SQUID MRI devices, components and methods / Penanen K.I., Eom B.H., Hahn I. – Appl. No. 13/090931; Filed: Apr. 20, 2011; Pub. Date: Sep. 1, 2011.
- Tesche C.D., Clarke J. dc SQUID: Noise and optimization // J. Low Temp. Phys. 1977. – V. 29, No3–4. – P. 301–331. – doi: 10.1007/BF00655097.
- Augustine M.P., TonThat D.M., Clarke J. SQUID detected NMR and NQR // Solid State Nucl. Magn. Reson. – 1998. – V. 11, No 1–2. – P. 139–156. – doi: 10.1016/S0926-2040(97)00103-3.
- Suzuki H., Higashino Y., Ohtsuka T. SQUID NMR Studies of TmPO4 // J. Low Temp. Phys. - 1980. - V. 41, No 5-6. - P. 449-461. - doi: 10.1007/BF00114358.
- Meredith D.J., Pickett G.R., Symko O.G. Application of a SQUID Magnetometer to NMR at Low Temperatures // J. Low Temp. Phys. - 1973. - V. 13, No 5-6. - P. 607-615. doi: 10.1007/BF00656548.
- Clarke J. SQUIDS: Theory and Practice // Weinstock H., Ralston R.W. (eds.) The New Superconducting Electronics. – Dordrecht: Springer, 1993. – P. 123–180.
- Webb R.A. New technique for improved low-temperature SQUID NMR measurements // Rev. Sci. Instrum. - 1977. - V. 48, No 12. - P. 1585-1594. - doi: 10.1063/1.1134950.
- Chamberlin R.V., Moberly L.A., Symko O.G. High-sensitivity magnetic resonance by SQUID detection // J. Low Temp. Phys. – 1979. – V. 35, No 3–4. – P. 337–347. – doi: 10.1007/BF00115584.
- Patent US 4987368. Nuclear magnetism logging tool using high-temperature superconducting SQUID detectors / Vinegar H.J. – Appl. No. 403042; Filed: Aug. 31, 1989; Pub. Date: Jan. 22, 1991.
- 15. Loren J.D., Robinson J.D. Relations between pore size fluid and matrix properties, and NML measurements // SPE J. 1970. V. 10, No 3. P. 268-278. doi: 10.2118/2529-PA.
- Day E.P. Detection of NMR using a Josephson-junction magnetometer // Phys. Rev. Lett. - 1972. - V. 29, No 9. - P. 540-542. - doi: 10.1103/PhysRevLett.29.540.
- Meredith D.J., Pickett G.R., Symko O.G. Detection of NMR at low temperatures using a superconductive quantum interference device // Phys. Lett. A. – 1972. –V. 42, No 1. – P. 13–14. – doi: 10.1016/0375-9601(72)90008-4.
- Hirschkoff E.C., Symko O.G., Vant-Hull L.L., Wheatly J.C. Observation of the static nuclear magnetism of pure metallic copper in low magnetic fields // J. Low Temp. Phys. – 1970. – V. 2, No 5–6. – P. 653–665. – doi: 10.1007/BF00628281.
- Bishop J.H., Hirschkoff E.C., Wheatley J.C. Very-low-temperature static magnetic properties of certain metals possibly useful as magnetic thermometers // J. Low Temp. Phys. - 1971. - V. 5, No 6. - P. 607-616. - doi: 10.1007/BF00628413.
- Silver A.H., Zimmerman J.E. Quantum states and transitions in weakly connected superconducting rings // Phys. Rev. - 1967. - V. 157, No 2. - P. 317-341. - doi: 10.1103/PhysRev.157.317.
- Pickens K.S., Bolef D.I., Holland M.R., Sundfors R.K. Superconducting quantum interference device detection of acoustic nuclear quadrupole resonance of Sb121 and Sb123 in antimony metal // Phys. Rev. B. - 1984. - V. 30, No 1. - P. 3644-3648. doi: 10.1103/PhysRevB.30.3644.

- Fan N.Q., Clarke J. Low-frequency nuclear magnetic resonance and nuclear quadrupole resonance spectrometer based on a dc superconducting quantum interference device // Rev. Sci. Instrum. - 1991. - V. 62, No 6. - P. 1453-1459. - doi: 10.1063/1.1142466.
- Hurlimann M.D., Pennington C.H., Fan N.Q., Clarke J., Pines A., Hahn E.L. Pulsed Fourier-transform NQR of 14N with a dc SQUID // Phys. Rev. Lett. - 1992. - V. 69, No 4. - P. 684-687. - doi: 10.1103/PhysRevLett.69.684.
- Thomasson S.L., Gould C.M. High slew rate bandwidth integrated dc SQUID magnetometer for NMR applications // IEEE Trans. Appl. Supercond. – 1995. – V. 5, No 2. – P. 3222–3225. – doi: 10.1109/77.403277.
- Seton H.C., Bussell D.M., Hutchinson J.M.S., Nicholson I., Lurie D.J. DC SQUID based NMR detection from room temperature samples // Phys. Med. Biol. - 1992. -V. 37, No 11. - P. 2133-2138. - doi: 10.1088/0031-9155/37/11/010.
- Kumar S., Thorson B.D., Avrin W.F. Broadband SQUID NMR with room-temperature samples // J. Magn. Reson. Ser. B. – 1995. – V. 107, No 3. – P. 252–259. – doi: 10.1006/jmrb.1995.1085.
- Kumar S., Avrin W.F., Whitecotton B.R. NMR of room temperature samples with a flux-locked dc SQUID // IEEE Trans. Magn. – 1996. – V. 32, No 6.. – P. 5261–5264. – doi: 10.1109/20.545762.
- Li J., Lusher C.P., Digby M.E., Cowan B., Saunders J., Drung D., Schurig T. DC SQUID spectrometers for NMR // J. Low Temp. Phys. - 1998. - V. 110, No 1-2. -P. 261-267. - doi: 10.1023/A:1022568213093.
- Körber R., Casey A., Shibahara A., Piscitelli M., Cowan B. P., Lusher C. P., Saunders J., Drung D., Schurig Th. Nuclear magnetic resonance on room temperature samples in nanotesla fields using a two-stage dc superconducting quantum interference device sensor // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91, No 14. Art. 142501, P. 1-3. doi: 10.1063/1.2794028.

Поступила в редакцию 28.08.18

**Александров Артём Сергеевич**, ассистент кафедры физики молекулярных систем Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия E-mail: alexandrov.artem.sergeyevich@gmail.com

Дорогиницкий Михаил Михайлович, инженер кафедры физики молекулярных систем

Казанский (Приволжский) федеральный университет ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия E-mail: *m\_dorogin@bk.ru* 

Тагиров Мурат Салихович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой квантовой электроники и радиоспектроскопии

Казанский (Приволжский) федеральный университет ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия E-mail: murat.tagirov@gmail.com

Скирда Владимир Дмитриевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики молекулярных систем

Казанский (Приволжский) федеральный университет ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия E-mail: kazanvs@mail.ru

ISSN 2541-7746 (Print) ISSN 2500-2198 (Online)

#### UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA FIZIKO-MATEMATICHESKIE NAUKI (Proceedings of Kazan University. Physics and Mathematics Series)

2018, vol. 160, no. 4, pp. 631-643

# Towards Possible Application of Quantum Magnetometers in Nuclear Magnetic Logging Tools

A.S. Alexandrov\*, M.M. Doroginzkii\*\*, M.S. Tagirov\*\*\*, V.D. Skirda\*\*\*\*

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia E-mail: \*alexandrov.artem.sergeyevich@gmail.com, \*\*m\_dorogin@bk.ru, \*\*\*murat.tagirov@gmail.com, \*\*\*\*kazanvs@mail.ru

Received August 28, 2018

## Abstract

One of the key problems of nuclear magnetic logging (NML) is the low sensitivity. As long ago as 1991, it was proposed to use superconducting quantum interferometers (SQUID) to increase the signal-to-noise ratio in the NMR logging devices. However, this possibility has not yet been realized due to the difficulty in creating and maintaining low temperatures (required for SQUID operation) in the well conditions. The paper considers the possibilities of increasing the signal-to-noise ratio in the NMR logging equipment taking into account new advances in the field of SQUID NMR and the recently developed SQUIDs on high-temperature superconductors (HTSC). The estimates of the gain in sensitivity owing to the use of the SQUID as a preamplifier for recording the NMR signal have been carried out. It has been shown that a preamplifier based on a SQUID can give a gain of 100 or more times at resonance frequencies up to 700 kHz.

Keywords: nuclear magnetic resonance, SQUID quantum magnetometer, nuclear magnetic logging, preamplifier, receiver antenna

## **Figure Captions**

Fig. 1. (a) stationary SQUID configuration, x is Josephson contacts; (b) current-voltage characteristics for the applied flux  $n\Phi_0$  or  $(n + 1/2)\Phi_0$ ; (c) the dependence of the voltage V on the flow *Phi* for the direct bias current  $I_B$  demonstrating the transformation of the change in the flow  $\delta\Phi$  into the voltage change  $\delta V$  [8].

Fig. 2. Flux transformer device. The sample is located in the receiving coil with an inductance of  $L_p$ . The  $L_i$  coil is inductively coupled to SQUID [8].

Fig. 3. Flux-lock loop circuit: pre-amplifier (1), amplifier (2), integrator (3),  $R_f$  – feedback resistance [8].

Fig. 4. Receiving cell of a pulsed NMR spectrometer using SQUID [8].

#### References

- Casanova F., Perlo J., Blumich B. Single-sided NMR. In: Casanova F., Perlo J., Blumich B. (Eds.) Single-Sided NMR. Berlin, Heidelberg, Springer, 2011, pp. 1–10.
- Fedotov V.V., Litvinov Yu.S., Nesterova Zh.Yu., Fedotov A.V. Antenna system for detecting nuclear resonance excluding effect of induced interference and transient processes. Patent RF no. 2376588 S2. *Byull.*, 2009, no. 28. 3 p. (In Russian)

- Clarke J., Braginski A.I. *The SQUID Handbook*. Vol. I: Fundamentals and technology of SQUIDs and SQUID systems. Weinheim, Wiley-VCH, 2004. 409 p.
- Greenberg Ya.S. Application of superconducting quantum interference devices to nuclear magnetic resonance. *Rev. Mod. Phys.*, 1998, vol. 70, no. 1, pp. 175–222. doi: 10.1103/RevModPhys.70.175.
- 5. Dantsker E., Clarke J. Low-noise SQUID. Patent US no. 023161 A, 2000.
- Penanen K.I., Eom B.H., Hahn I. Low field SQUID MRI devices, components and methods. Patent US no. 2011/0210738 A1, 2011.
- Tesche C.D., Clarke J. dc SQUID: Noise and optimization. J. Low Temp. Phys., 1977, vol. 29, nos. 3–4, pp. 301–331. doi: 10.1007/BF00655097.
- Augustine M.P., TonThat D.M., Clarke J. SQUID detected NMR and NQR. Solid State Nucl. Magn. Reson., 1998, vol. 11, nos. 1–2, pp. 139–156. doi: 10.1016/S0926-2040(97)00103-3.
- Suzuki H., Higashino Y., Ohtsuka T. SQUID NMR Studies of TmPO4. J. Low Temp. Phys., 1980, vol. 41, nos. 5–6, pp. 449–461. doi: 10.1007/BF00114358.
- Meredith D.J., Pickett G.R., Symko O.G. Application of a SQUID Magnetometer to NMR at Low Temperatures. J. Low Temp. Phys., 1973, vol. 13, nos. 5–6, pp. 607–615. doi: 10.1007/BF00656548.
- Clarke J. SQUIDS: Theory and practice. In: Weinstock H., Ralston R.W. (Eds.) The New Superconducting Electronics. Dordrecht, Springer, 1993, pp. 123–180.
- Webb R.A. New technique for improved low-temperature SQUID NMR measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, 1977, vol. 48, no. 12, pp. 1585–1594. doi: 10.1063/1.1134950.
- Chamberlin R.V., Moberly L.A., Symko O.G. High-sensitivity magnetic resonance by SQUID detection. J. Low Temp. Phys., 1979, vol. 35, nos. 3–4, pp. 337–347. doi: 10.1007/BF00115584.
- Vinegar H.J. Nuclear magnetism logging tool using high-temperature superconducting SQUID detectors. Patent US no. 4987368, 1991.
- 15. Loren J.D., Robinson J.D. Relations between pore size fluid and matrix properties, and NML measurements. *SPE J.*, 1970, vol. 10, no. 3, pp. 268–278. doi: 10.2118/2529-PA.
- Day E.P. Detection of NMR using a Josephson-junction magnetometer. *Phys. Rev. Lett.*, 1972, vol. 29, no. 9, pp. 540–542. doi: 10.1103/PhysRevLett.29.540.
- Meredith D.J., Pickett G.R., Symko O.G. Detection of NMR at low temperatures using a superconductive quantum interference device. *Phys. Lett. A*, 1972, vol. 42, no. 1, pp. 13– 14. doi: 10.1016/0375-9601(72)90008-4.
- Hirschkoff E.C., Symko O.G., Vant-Hull L.L., Wheatly J.C. Observation of the static nuclear magnetism of pure metallic copper in low magnetic fields. J. Low Temp. Phys., 1970, vol. 2, nos. 5–6, pp. 653–665. doi: 10.1007/BF00628281.
- Bishop J.H., Hirschkoff E.C., Wheatley J.C. Very-low-temperature static magnetic properties of certain metals possibly useful as magnetic thermometers. J. Low Temp. Phys., 1971, vol. 5, no. 6, pp. 607–616. doi: 10.1007/BF00628413.
- Silver A.H., Zimmerman J.E. Quantum states and transitions in weakly connected superconducting rings. *Phys. Rev.*, 1967, vol. 157, no. 2, pp. 317–341. doi: 10.1103/Phys-Rev.157.317.
- Pickens K.S., Bolef D.I., Holland M.R., Sundfors R.K. Superconducting quantum interference device detection of acoustic nuclear quadrupole resonance of Sb121 and Sb123 in antimony metal. *Phys. Rev. B*, 1984, vol. 30, no. 1, pp. 3644–3648. doi: 10.1103/Phys-RevB.30.3644.

- Fan N.Q., Clarke J. Low-frequency nuclear magnetic resonance and nuclear quadrupole resonance spectrometer based on a dc superconducting quantum interference device. *Rev. Sci. Instrum.*, 1991, vol. 62, no. 6, pp. 1453–1459. doi: 10.1063/1.1142466.
- Hurlimann M.D., Pennington C.H., Fan N.Q., Clarke J., Pines A., Hahn E.L. Pulsed Fourier-transform NQR of 14N with a dc SQUID. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, vol. 69, no. 4, pp. 684–687. doi: 10.1103/PhysRevLett.69.684.
- Thomasson S.L., Gould C.M. High slew rate bandwidth integrated dc SQUID magnetometer for NMR applications. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 1995, vol. 5, no. 2, pp. 3222–3225. doi: 10.1109/77.403277.
- Seton H.C., Bussell D.M., Hutchinson J.M.S., Nicholson I., Lurie D.J. DC SQUID based NMR detection from room temperature samples. *Phys. Med. Biol.*, 1992, vol. 37, no. 11, pp. 2133–2138. doi: 10.1088/0031-9155/37/11/010.
- Kumar S., Thorson B.D., Avrin W.F. Broadband SQUID NMR with room-temperature samples. J. Magn. Reson., Ser. B, 1995, vol. 107, no. 3, pp. 252–259. doi: 10.1006/jmrb.1995.1085.
- Kumar S., Avrin W.F., Whitecotton B.R. NMR of room temperature samples with a flux-locked dc SQUID. *IEEE Trans. Magn.*, 1996, vol. 32, no. 6, pp. 5261–5264. doi: 10.1109/20.545762.
- Li J., Lusher C.P., Digby M.E., Cowan B., Saunders J., Drung D., Schurig T. DC SQUID spectrometers for NMR. *J. Low Temp. Phys.*, 1998, vol. 110, nos. 1–2, pp. 261–267. doi: 10.1023/A:1022568213093.
- Körber R., Casey A., Shibahara A., Piscitelli M., Cowan B. P., Lusher C. P., Saunders J., Drung D., Schurig Th. Nuclear magnetic resonance on room temperature samples in nanotesla fields using a two-stage dc superconducting quantum interference device sensor. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 91, no. 14, art. 142501, pp. 1–3. doi: 10.1063/1.2794028.

/ Для цитирования: Александров А.С., Дорогиницкий М.М., Тагиров М.С., Скирда В.Д. О возможности применения квантовых магнитометров в скважинной аппаратуре ЯМР // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2018. – Т. 160, / кн. 4. – С. 631–643.

For citation: Alexandrov A.S., Doroginzkii M.M., Tagirov M.S., Skirda V.D. Towards possible application of quantum magnetometers in nuclear magnetic logging tools. Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki, 2018, vol. 160, no. 4, pp. 631–643. (In Russian)