

Інститут сцинтиляційних матеріалів
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Сібілев Микола Львович

УДК 539.1.074.3:678.027.94

ДИСЕРТАЦІЯ

ОТРИМАННЯ КОМБІНОВАНИХ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ЕЛЕМЕНТІВ МЕТОДОМ 3D-ДРУКУ

спеціальність: 132 Матеріалознавство
галузь знань: 13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Сібілев М.Л.

Науковий керівник: Колесніков Олександр Володимирович, кандидат
технічних наук

Харків – 2026

АНОТАЦІЯ

Сібілєв М.Л. Отримання комбінованих сцинтиляційних елементів методом 3D-друку. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство галузі знань 13 Механічна інженерія. – Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, 2026.

Дисертацію присвячено питанням отримання методом адитивних технологій (3D-друк) комбінованих сцинтиляторів, зокрема у вигляді композиційних, багат шарових та гетерогенних сцинтиляторів. В роботі розроблено матеріали, досліджено технологічні процеси і способи формування в єдиному технологічному циклі 3D-друку методом FDM (Fused Deposition Modeling) комбінованих сцинтиляторів з використанням матеріалів з різними функціональними властивостями.

Існуючі способи виготовлення сцинтиляторів мають особливості, які знижують продуктивність їх виробництва, технологічну гнучкість і економічну ефективність. Традиційні методи, які ґрунтуються на виробництві детекторів шляхом вирізання з монокристалів, потребують багато часу, складного енергоємного технологічного процесу. Створення тонкошарових детекторів з монокристалів ускладнено, оскільки такі матеріали характеризуються високою крихкістю, важко піддаються механічній обробці та мають обмеження в створенні виробів складної конструкційної конфігурації. Іншою проблемою сучасних традиційних способів виготовлення комбінованих детекторів, які поєднують різні функціональні матеріали та компоненти з різними властивостями (наприклад, шарові сцинтиляційні елементи, гетерогенні детектори типу «Шашлик» та «Сендвіч») є те, що вони потребують трудомісткого багатостадійного виробництва, починаючи від створення окремих елементів з різних матеріалів до складного збирання окремих шарів в єдиний детектор.

В даній роботі для вирішення цих проблем пропонується використання сучасних адитивних технологій. 3D-друк дозволяє виконувати швидко

прототипування детекторів різного складу за короткий цикл виробництва, починаючи з формування 3D-моделі необхідної конфігурації і закінчуючи друком готового виробу. Метод FDM дає можливість виконувати 3D-друк різними функціональними матеріалами в єдиному технологічному циклі, що розширяє можливості створення універсальних сцинтиляторів із комбінованими властивостями. Адитивні методи виробництва мають високу економічну ефективність завдяки простоті та швидкості виконання, відсутності трудомістких та енергоємних процесів і можливості використання композиційних матеріалів, створених на основі порошкових матеріалів та технологічних залишків виробництва кристалічних неорганічних сцинтиляторів. 3D-друк методом FDM є екологічно безпечним, оскільки він фактично не створює непереробних відходів завдяки термопластичним матеріалам, які дозволяють їх повторне використання.

При цьому використання методу FDM 3D-друку для створення сцинтиляційних детекторів не є достатньо розробленим. Існуючі роботи стосуються здебільшого лише друку органічних пластмасових сцинтиляторів. Для розширення сфери застосування FDM на виготовлення комбінованих детекторів, зокрема у вигляді композиційних та багатошарових гетерогенних сцинтиляторів, необхідна розробка відповідних матеріалів та способів створення з них філаментів, які відповідають вимогам використання у FDM 3D-принтерах. Така робота включає аналіз гранулометричного складу порошків неорганічних сцинтиляційних матеріалів та підбір полімерного сполучника відповідно до функціонального призначення композиційних матеріалів. Наприклад, сцинтиляційні та світлопровідні матеріали для 3D-друку потребують прозорості; абсорбційні та світловідбиваючі, для яких необхідна максимальна наповненість твердими гранулами – еластичності; матеріали для друку тонкошарових сцинтиляторів – пружності, тощо. Для забезпечення ефективності виконання надрукованим детектором поставлених задач необхідно дослідження впливу технологічних параметрів 3D-друку на функціональні та геометричні властивості надрукованих елементів.

В дисертаційній роботі розроблено метод виготовлення композиційних сцинтиляційних філаментів із використанням гранул неорганічних сцинтиляційних матеріалів (ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce, CsI:Tl, ZnS:Ag (з конверторами та без)), диспергованих у полімерних матрицях (PS, PMMA). При цьому можливе використання порошкових матеріалів та технологічних залишків виробництва традиційних кристалічних сцинтиляторів для підвищення економічної ефективності відповідних виробництв. З композиційного матеріалу методом FDM 3D-друку виготовлено зразки тонкошарових сцинтиляторів. На прикладі надрукованих композиційних сцинтиляторів на основі ZnSe:Al показано, що при реєстрації рентгенівського випромінювання максимальний світловий вихід забезпечується при розмірі гранул наповнювача (100-140) мкм з масовою концентрацією (50-60) % і товщиною зразків (0,8-1,0) мм. Їх відносний світловий вихід по відношенню до монокристалу ZnSe:Al становить 72 %. Відносний світловий вихід при реєстрації α -випромінювання сягає 94 % при розмірі гранул (20-63) мкм та концентрації 50 % при товщині зразків 0,2 мм. Відносний світловий вихід при реєстрації β -випромінювання сягає 98 % при розмірі гранул (100-300) мкм та концентрації 50 % при товщині зразків 1 мм.

Досліджено просторову роздільну здатність композиційних плівок для рентгенівської візуалізації на основі гранул ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce та CsI:Tl, підібрано оптимальний склад: розмір гранул до 15 мкм та концентрація 60 % при товщині зразків 0,15 мм. Просторова роздільна здатність становить від 3,15 пар ліній на мм до 3,35 пар ліній на мм, що складає до 87 % по відношенню до відомих композиційних зразків на основі порошку GOS:Pr товщиною 0,15 мм (для 3,85 пар ліній на мм).

Реалізовано два підходи до виготовлення абсорбційних шарів гетерогенного детектору:

- 1) Створено композиційні філаменти для 3D-друку абсорберів з використанням порошку вольфраму (W) (40-45) % за об'ємом ((91-92,7) % за масою) у полімерному сполучнику (TPU) з високою густиною матеріалу (до 8,3 г/см³), розрахунковими значеннями Z-ефективного - 37,7 та радіаційної

довжини – 0,87 см. Реалізовано 3D-друк розробленим композиційним філаментом.

2) Розроблено металевий філамент з легкоплавкого евтектичного сплаву (Bi–Pb–Sn), який має густину до 9,7 г/см³, розрахункові значення Z-ефективного - 78,8 та радіаційної довжини – 0,63 см. 3D-друк розробленим філаментом з легкоплавкого сплаву показав рівномірний розподіл елементів, що необхідно для гомогенності абсорбційних властивостей в об'ємі деталі. Розроблено метод адитивного формування тришарових комбінованих структур, що поєднують сцинтиляційний шар, світловідбивач і металевий абсорбер в єдиному технологічному циклі. З використанням методу FDM 3D-друку виготовлено комбінований елемент гетерогенного детектору типу «Шашлик», властивості якого є співставними з такими для промислового детектора типу «Шашлик».

Розроблено технологію твердофазного синтезу люмінофору ZnS:Ag. Вперше отримано нейтрончутливий композиційний сцинтиляційний матеріал ZnS:Ag/карборан з ефективністю реєстрації теплових нейтронів до 49 % у шарі 200 мкм і до 85 % у комбінованій структурі.

Реалізовано технологічні заходи пошарового 3D-друку нейтрончутливих детекторів на основі гранул ZnS:Ag/B₂O₃, диспергованих в полістирольний оптичний сполучник, які забезпечили ефективність реєстрації 68 %, що є на рівні з сучасними твердотільними аналогами, створеними традиційними способами.

Методом математичного моделювання виявлено взаємозв'язок теплофізичних параметрів процесу 3D-друку, що впливають на прозорість і геометричну точність виробу. Встановлено єдиний параметр, який характеризує сукупність теплофізичних факторів друку та обумовлює властивості надрукованих елементів – це час, протягом якого температура шару, що друкується, перевищує температуру склування полістиролу. Для підібраної пари матеріалів оптимальне значення цього параметра, що забезпечує баланс між оптичною прозорістю та геометричною точністю, становить (35-45) с.

Отримані наукові та технологічні результати є перспективними для організації виробництва з використанням 3D-друку багатокомпонентних

комбінованих сцинтиляторів, що поєднують матеріали з різними фізичними і функціональними властивостями для застосування продукції у фізиці високих енергій (ФВЕ), ядерній енергетиці, медичній діагностиці, радіаційному моніторингу та неруйнівному контролю та ін.

За результатами розробок отримано патент України на винахід «Сцинтиляційний елемент для реєстрації теплових нейтронів» № 130763 від 06.05.2026 та патент України на корисну модель «Сцинтиляційний модуль гетерогенного детектору, отриманого 3D-друком» № 158289 від 16.01.2025.

Дисертація виконувалась в рамках міжнародних колаборацій:

- «3D-printed detectors» (3DET), яка включає швейцарські установи CERN, ETH Zurich, HEIG VD, ISMA Харків.

- Розробка поглиначів ЕМ-калориметрів з використанням 3D-режиму виробництва. CERN, IJCLab Orsay, INFN Болонья, ISMA Харків.

Робота виконувалась відповідно до тематичних планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «Розробка методів отримання композитних сцинтиляторів» (шифр: «Композит» 2017 – 2021 рр., номер держреєстрації № 0117U000988), «3D-друк детекторів частинок на основі пластикових сцинтиляторів» (шифр: «Філамент», грантова угода між швейцарським та українським бенефіціарами №IZURZ2_224819, 2024-2026 рр.), «Багатокомпонентні сцинтиляційні елементи для системи радіаційної безпеки АЕС» (шифр: «Елемент», № держреєстрації № 0123U100989) за договором № 4.9/23-П від 02.01.2023.

Ключові слова: комбінований сцинтилятор, гетерогенний сцинтилятор, композиційний матеріал, сцинтилятор, абсорбер, 3D-друк, FDM, адитивні технології, неорганічний сцинтилятор, нейтрон-чутливий детектор, конвертер, ефективність реєстрації нейтронів, світловий вихід, термопластичний матеріал, теплофізичні параметри.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. T. Sibilieva, V. Alekseev, S. Barsuk, S. Berns, E. Boillat, I. Boiaryntseva, A. Boyarintsev, A. Carbone, A. De Roeck, S. Dolan, T. Driuk, A. Gendotti, I. Gerasymov, B. Grynyov, S. Hugon, U. Kose, O. Opolonin, A. Rubbia, D. Sgalaberna, **M. Sibilyev**, S. Tretyak, T. Weber, J. Wuthrich, X. Zhao. 3D printing of inorganic scintillator-based particle detectors. 2023, JINST 18, P03007. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/18/03/P03007> (**Scopus, Q2**)

2. **M. Sibilyev**, S. Barsuk, A. Boyarintsev, A. Carbone, O. Kolesnikov, T. Sibilieva, Development of material and method for 3D printing an absorber for a sampling detector, *Funct. Mater.* 2024; 31 (4): 592-600. DOI:10.15407/fm31.04.592 (**Scopus, Q4**)

3. P.M. Zhmurin, V.O. Tarasov, A.Yu. Boyarintsev, T.G. Sibilieva, **M.L. Sibilyev**, D.A. Yelisieiev, V.D. Alekseev, Yu.O. Hurkalenko, Scintillation element for thermal neutron detection based on ZnS:Ag/carborane material, *Funct. Mater.*, 2025; 32: 272-276, doi:<https://doi.org/10.15407/fm32.02.272>. (**Scopus, Q4**)

4. **M.L. Sibilyev**, A.Yu. Boyarintsev, O.V. Kolesnikov, V.O. Novgorodtsev, T.G. Sibilieva, 3D printing of a scintillation element for thermal neutron detection based on ZnS:Ag/B₂O₃, *Funct. Mater.* 2025; 32 (4): 705-714. <https://doi.org/10.15407/fm32.04.705> (**Scopus, Q4**)

5. **M.L. Sibilyev**, O.V. Kolesnikov, V.O. Novgorodtsev, T.G. Sibilieva, 3D printing of heterogeneous detector elements for registering high-energy particles, *Funct. Mater.* 2026; 33: 127-134, <https://doi.org/10.15407/fm33.01.127> (**Scopus, Q4**)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

6. Патент України на корисну модель. Сцинтиляційний модуль гетерогенного детектору, отриманого 3D-друком. / **Сібілєв М.Л.**, Колесніков О.В., Сібілєва Т.Г. № 158289 від 16.01.2025.

7. Патент України на винахід «Сцинтиляційний елемент для реєстрації теплових нейтронів» № 130763 від 06.05.2026/ Жмурін П.М., Бояринцев А.Ю., Сібілєва Т.Г., **Сібілєв М.Л.**, Алексєєв В.Д., Єлісєєв Д.А., Єлісєєва О.В.

8. **M.L. Sibilyev**, O.V. Kolesnikov, A.Yu. Boyarintsev, T.G. Sibilieva. Development of 3D printing technology for constituent elements of the Shaslyk-type detectors with improved energy resolution, International workshop for young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications». Kharkiv, Ukraine, September 18 – 20, 2023.

9. Т.Г. Сібілева, **М.Л. Сібілев**, О.В. Єлісєєва, В.Д. Алексєєв. Комбіновані детектори поліметилметакрилат/ZnS:Ag для реєстрації швидких нейтронів та альфа-випромінювання, II Міжнародна науково-практична конференція «Achievements of 21st Century Scientific Community». Збірник тез: 16-17 вересня 2024р., Дніпро, Україна. С.229-231

10. О.В. Єлісєєва, Ю.О. Гуркаленко, **М.Л. Сібілев**, І.О. Мельник. Сцинтиляційний елемент для реєстрації теплових нейтронів, LXXX Міжнародна інтернет-конференція «Innovations of modern sciences». Збірник тез: 29-30 листопада 2024 р., Люблін, Польща

11. **М.Л. Сібілев**, О.В. Колесніков, Т.Г. Сібілева. Розробка матеріалу та методу 3d друку абсорберу для гетерогенного детектора. International scientific-practical conference modern science: problems, prospects, innovations, December 21, 2024, Aarhus, Denmark, с. 37-40.

12. **M.Sibilyev**, A.Boyarintsev, O.Kolesnikov, T.Sibilieva, D.Yelisieiev P.Zhmurin, 3D printing of a scintillation element for thermal neutron detection based on ZnS:Ag/boron, International workshop for young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications», October 14-16, 2025, Lviv.

13. **М.Л. Сібілев**, О.В. Колесніков, Т.Г. Сібілева, 3D-друк композиційних сцинтиляторів, Міжнародна науково-практична конференція «International experience in scientific research», 23-25.10.2025 р., Чикаго, США.

ABSTRACT

Sibilyev M.L. Obtaining combined scintillation elements by 3D printing –

Qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 132 – Materials Science (field of knowledge 13 – Mechanical Engineering). – Institute for Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2026.

The thesis is devoted to the issues of obtaining combined scintillators using additive technologies (3D printing), in particular in the form of composite, multilayer and sampling scintillators. This work develops materials, investigates technical processes and methods for forming combined scintillators using materials with different functional properties in a single technological cycle of 3D printing using the FDM (Fused Deposition Modeling) method.

Existing methods for manufacturing scintillators have features that reduce their production productivity, technological flexibility, and economic efficiency. Traditional methods based on the production of detectors by cutting from single crystals require a long time, complex energy-intensive technological process. The creation of thin-film detectors from single crystals is complicated, since such materials are characterized by high fragility, are difficult to machine and have limitations in creating products with complex structural configurations. Another problem with current traditional methods of manufacturing combined detectors that combine different functional materials and components with different properties (e.g., layered scintillation elements, sampling detectors of the "Shashlik" and "Sandwich" types) is that they require labor-intensive multi-stage production, ranging from creating individual elements from different materials to the complex assembly of individual layers into a single detector.

This work proposes the use of modern additive technologies to solve these problems. 3D printing allows for rapid prototyping of detectors of various compositions in a short production cycle, starting with the formation of a 3D model of the required configuration and ending with the printing of the finished product. The

FDM method makes it possible to perform 3D printing with various functional materials in a single technological cycle, which expands the possibilities of creating universal scintillators with combined properties. Additive manufacturing methods have high economic efficiency due to their simplicity, speed of execution, lack of labor-intensive and energy-intensive processes, and the possibility of using composite materials created on the basis of powder materials and technological residues from the production of crystalline inorganic scintillators. FDM 3D printing is environmentally friendly as it produces almost no non-recyclable waste thanks to thermoplastic materials that allow for their reuse.

However, the use of the FDM 3D printing method to create scintillation detectors is not sufficiently developed. Existing works mainly concern only the printing of organic plastic scintillators. To expand the scope of FDM to the manufacture of combined detectors, in particular in the form of composite, multilayer and sampling scintillators, it is necessary to develop appropriate materials and methods for creating filaments from them that meet the requirements for use in FDM 3D printers. Such work includes the analysis of the particle size composition of powders of inorganic scintillation materials and the selection of a polymer binder in accordance with the functional purpose of the composite materials. For example, scintillating and light-conducting materials for 3D printing require transparency, absorbent and reflective materials, which require maximum filling with solid granules, require elasticity, materials for printing thin-layer scintillators require elasticity, etc. To ensure the effectiveness of the printed detector in performing the tasks set, it is necessary to investigate the influence of technological parameters of 3D printing on the functional and geometric properties of printed elements.

In the thesis work, a method for manufacturing composite scintillation filaments using granules of inorganic scintillation materials (ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce, CsI:Tl ZnS:Ag (with and without converters)) dispersed in polymer matrices (PS, PMMA) has been developed. At the same time, it is possible to use powder materials and technological residues from the production of traditional crystalline scintillators to increase the economic efficiency of the relevant productions. Samples of thin-layer

scintillators were made from composite material using the FDM 3D printing method. Using the example of printed composite scintillators based on ZnSe:Al, it is shown that when registering X-ray radiation, the maximum light output is ensured at a filler granule size of (100-140) μm with a mass concentration of (50-60) % and a sample thickness of (0.8-1.0) mm. Their relative light output compared to a ZnSe:Al single crystal is 72 %. The relative light output when registering α -radiation reaches 94 % with a grain size of (20-63) μm and a concentration of 50 % with a sample thickness of 0.2 mm. The relative light output when registering β -radiation reaches 98 % with a grain size of (100-300) μm and a concentration of 50 % with a sample thickness of 1 mm.

The spatial resolution of composite films for X-ray imaging based on ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce and CsI:Tl granules was investigated, the optimal composition was selected: granule size up to 15 μm and concentration of 60 % with a sample thickness of 0.15 mm. The spatial resolution is from 3.15 line pairs per mm to 3.35 line pairs per mm, which is up to 87 % compared to known composite samples based on GOS:Pr powder with a thickness of 0.15 mm (for 3.85 line pairs per mm).

Two approaches to the fabrication of absorption layers of a heterogeneous detector were implemented:

- 1) Composite filaments for 3D printing of absorbers were created using tungsten (W) powder (40-45) % by volume ((92-93.5) % by weight) in a polymer binder (TPU) with a high material density (up to 8.3 g/cm³), with calculated values of Z-effective – 37.7 and radiation length – 0.87 cm. 3D printing was implemented with the developed composite filament.

- 2) A metal filament made of a low-melting eutectic alloy (Bi–Pb–Sn) has been developed, which has a density of up to 9.7 g/cm³, the calculated values of Z-effective are 78.8 and the radiation length is 0.63 cm. 3D printing with the developed low-melting alloy filament showed a uniform distribution of elements, which is necessary for homogeneity of absorption properties in the volume of the part. A method for additive manufacturing of three-layer combined structures combining a scintillation layer, a reflector and a metal absorber in a single technological cycle has

been developed. Using the FDM 3D printing method, a combined element of a sampling detector of the “Shashlik” type has been manufactured, the properties of which are comparable to those of an industrial detector of the “Shashlik” type.

A technology for solid-phase synthesis of the ZnS:Ag phosphor has been developed. For the first time, a neutron-sensitive composite scintillation material ZnS:Ag/carborane with a thermal neutron detection efficiency of up to 49 % in a 200 μm layer and up to 85 % in a combined structure has been obtained.

Technological measures for layer-by-layer 3D printing of neutron-sensitive detectors based on ZnS:Ag/B₂O₃ granules dispersed in a polystyrene optical coupler were implemented, which ensured a registration efficiency of 68 %, which is on par with modern solid-state analogues created by traditional methods.

The method of mathematical modeling revealed the relationship between the thermophysical parameters of the 3D printing process that affect the transparency and geometric accuracy of the product. A single parameter has been established that characterizes the set of thermophysical factors of printing and determines the properties of printed elements – this is the time during which the temperature of the printed layer exceeds the glass transition temperature of polystyrene. For the selected pair of materials, the optimal value of this parameter, which provides a balance between optical transparency and geometric accuracy, is 35-45 s.

The obtained scientific and technological results are promising for organizing the production using 3D printing of multicomponent combined scintillators, combining materials with different physical and functional properties for the use of products in high-energy physics, nuclear power engineering, medical diagnostics, radiation monitoring and non-destructive testing, etc.

As a result of the development, a patent of Ukraine for the invention “Scintillation element for registering thermal neutrons” No. 130763 dated 05/06/2026 and a patent of Ukraine for the utility model “Scintillation module of a heterogeneous detector obtained by 3D printing” No. 158289 dated 01/16/2025 were obtained.

The thesis was carried out within the framework of international collaborations:

- "3D-printed detectors" (3DET), which includes the Swiss institutions CERN, ETH Zurich, HEIG VD, ISMA Kharkiv.

- Development of EM calorimeter absorbers using a 3D production mode. CERN, IJCLab Orsay, INFN Bologna, ISMA Kharkiv.

The work was carried out in accordance with the thematic plans of scientific and research works of the Institute of Scintillation Materials of the NAS of Ukraine within the framework of the state budget topics “Development of methods for obtaining composite scintillators” (code: “Composite” 2017-2021, state registration number No. 0117U000988), “3D printing of particle detectors based on plastic scintillators” (code: “Filament”, grant agreement between Swiss and Ukrainian beneficiaries No. IZURZ2_224819, 2024-2026), “Multi-component scintillation elements for the radiation safety system of nuclear power plants” (code: “Element”, state registration number No. 0123U100989) under contract No. 4.9/23-P dated 02.01.2023

Keywords: combined scintillator, sampling scintillator, composite material, scintillator, absorber, 3D printing, FDM, additive technologies, inorganic scintillator, neutron-sensitive detector, converter, neutron detection efficiency, light output, thermoplastic material, thermophysical parameters.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	7
ABSTRACT.....	9
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	18
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ	32
1.1. Неорганічні сцинтилятори.....	32
1.1.1. Кристали на основі галогенідів лужних металів (CsI:Tl).....	33
1.1.2. Халькогенідні сцинтилятори групи $A^{II}B^{VI}$ (ZnSe, ZnS:Ag).....	34
1.1.3. Оксидні сцинтилятори (GAGG:Ce, GOS:Pr).....	36
1.2. Пластмасові сцинтилятори	39
1.3. Композиційні сцинтилятори.....	40
1.4. Абсорбційні матеріали	44
1.4.1. Вимоги до властивостей матеріалу абсорберу	44
1.5. Комбіновані сцинтилятори та способи їх виготовлення	45
1.6. Детектування нейтронів.....	49
1.7. Сучасний стан 3D-друку композиційними матеріалами.....	52
1.7.1. Переважні характеристики технологій 3D-друку в галузі матеріалознавства.....	52
1.7.2. Технології 3D-друку.....	54
1.7.3. 3D-друк пластмасових сцинтиляторів	56
1.7.4. Друк композиційних сцинтиляторів.....	58
1.7.5. Філаменти для FDM 3D-друку.....	61
1.7.6. Друк металами	63
1.8. Висновки до розділу 1	64
РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	67
2.1. Виготовлення композиційних філаментів	67
2.2. Виготовлення філаментів металевого сплаву для 3D-друку.....	68
2.3. Процес FDM 3D-друку.....	69

2.4. Методики визначення оптичних та сцинтиляційних властивостей зразків сцинтиляторів.....	71
2.5. Визначення гомогенності складу абсорбційних елементів.....	74
2.6. Отримання нейтрончутливого конвертору дикарба-клого- додекаборан(12) (карборан).....	75
2.7. Отримання порошку ZnS:Ag	76
2.8. Отримання сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag з конвертером (карборан)	76
2.9. Отримання сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag з конвертером (B ₂ O ₃).77	
2.10. Вимірювання ефективності реєстрації теплових нейтронів	78
2.11. Метод характеристизації гетерогенних детекторів шляхом реєстрації космічних мюонів	78
РОЗДІЛ 3. 3D-ДРУК СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	81
3.1. Вимоги до тонкошарових композиційних сцинтиляторів	81
3.2. Існуючі методи виробництва композиційних сцинтиляторів.....	82
3.2.1. Виготовлення з монокристалів	82
3.2.2. Виготовлення з композиційних матеріалів.....	83
3.2.3. Адитивні технології	84
3.2.4. Технологічні основи FDM 3D-друку.....	85
3.3. Полімерний сполучник для композиційного матеріалу	86
3.3.1. Вимоги до полімерного сполучника	86
3.3.2. Вибір полімерного сполучника.....	88
3.4. Гранули неорганічних сцинтиляторів композиційного матеріалу.....	90
3.5. Виготовлення філаменту для 3D-друку на основі неорганічних сцинтиляторів.....	92
3.6. 3D-друк сцинтиляційних елементів на основі неорганічних сцинтиляційних матеріалів	94
3.6.1. Результати 3D-друку композиційних сцинтиляторів	96
3.7. Дослідження рентген-люмінесценції, часу загасання та післясвітіння 3D- друкованих неорганічних сцинтиляторів.....	97

3.8. Залежність світлового виходу від товщини зразків, гранулометричного складу і концентрації сцинтиляційних гранул.	99
3.9. Однорідність світлового виходу при рентгенівському випромінюванні.	102
3.10. Детектори α - та β -випромінювання. Вплив полімеру сполучного середовища на світловий вихід	104
3.10.1. Детектори α -випромінювання.	104
3.10.2. Детектори β -випромінювання	107
3.11. 3D-друк тонких плівок для рентгенівської візуалізації.....	109
3.12. Висновки до розділу 3	111
РОЗДІЛ 4. 3D-ДРУК ЕЛЕМЕНТІВ АБСОРБЕРУ	113
4.1. Вимоги до абсорберу.....	113
4.2. Створення sampling-детекторів типу «Шашлик».....	115
4.3. Перспектива застосування 3D-друку.....	117
4.4. Друк композиційним матеріалом.....	118
4.4.1. Вимоги до компонентів композиційного матеріалу	118
4.4.2. Виготовлення композиційного філаменту абсорберу	121
4.5. Друк абсорбера металевим сплавом	124
4.5.1. Вибір металевого сплаву для друку	125
4.6. Процес 3D-друку гетерогенного елемента з абсорбційним шаром	127
4.6.1. Перевірка рівномірності розподілу елементів надрукованих деталей	128
4.7. Формування отворів під світловоди	129
4.8. Створення прототипу детектору високоенергетичного випромінювання	130
4.8.1. 3D-друк елемента sampling-детектору	130
4.8.2. Перевірка реєстрації високоенергетичних часток (космічних мюонів)	133
4.9. Висновки до розділу 4.....	135
РОЗДІЛ 5. 3D-ДРУК НЕЙТРОНЧУТЛИВИХ ДЕТЕКТОРІВ.....	137
5.1. Сцинтиляційні елементи для реєстрації теплових нейтронів на основі ZnS:Ag/конвертер	137

5.1.1. Приклад виготовлення традиційним методом сцинтиляційного елемента для реєстрації теплових нейтронів на основі ZnS:Ag/карборан.	140
5.2. Виготовлення методом FDM 3D-друку сцинтиляційного елемента для реєстрації теплових нейтронів на основі ZnS:Ag/B ₂ O ₃	143
5.2.1. Отримання філаментів для 3D-друку	144
5.2.2. 3D-друк	147
5.3. Моделювання теплообміну під час друку	149
5.3.1. Результати 3D-друку з оптимальним набором параметрів	154
5.4. Вимірювання ефективності реєстрації теплових нейтронів	157
5.5. Висновки до розділу 5	158
ВИСНОВКИ	160
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	163
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації	187
ДОДАТОК Б. Відомості про апробацію результатів дисертації	190
ДОДАТОК В. Реєстраційна картка технології	191

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- Ø – діаметр;
- ABS – сополімер акрилонітрил-бутадієн-стирол, АБС;
- ADS086BE – люмінесцентна домішка 2,7-біс-[2-(9-етилкарбазол-4-іл)вініл]-9,9-дигексил-9Н флуорін;
- ASA – акрилонітрил стирол акрилат;
- ASTM - American Society for Testing and Materials;
- BAPO – фотоініціатор оксид біс-триметилбензоїл фенілфосфіну;
- BJ – Binder Jetting, технологія 3D-друку методом пошарового склеювання порошкового матеріалу;
- CERN – Європейська організація з ядерних досліджень;
- DED – Direct Energy Deposition, група методів 3D-друку на основі спрямованої енергії;
- DIW – Direct Ink Writing, технологія 3D-друку методом екструзії в'язких матеріалів;
- DLP – Digital Light Processing, технологія 3D-друку методом цифрової обробки світла;
- DMD – технологія 3D-друку методом прямого осадження металу;
- EBM (EBFFF) – технологія 3D-друку на основі електронно-променевого плавлення;
- ESR – багатошарова дзеркальна плівка (відбивач);
- EJ-204 – пластиковий сцинтилятор виробництва Eljen Technology;
- FDM (FFF) – Fused Deposition Modeling, технологія 3D-друку методом пошарового наплавлення;
- HIPS – High-impact Polystyrene;
- ICP MS – мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою;
- LENS – технологія 3D-друку методом лазерного формування сітки;
- PBF – група технологій 3D-друку на основі плавлення порошкового шару;
- PC – polycarbonate, полікарбонат;
- PEEK – поліефірефіркетон;

PEI – polyetherimide;
 PETG – поліетилентерефталат-гліколь;
 PLA – полілактид, polylactic acid;
 PMMA – poly(methyl methacrylate), поліметилметакрилат, ПММА;
 POPOP – люмінесцентна домішка 1,4-біс(5-феніл-2-оксазоліл)бензол, 2,2-
 п-фенілен-біс(5-фенілоксазол) ;
 PSU – polysulfone, полісульфон;
 PP – поліпропілен;
 PPO – 2,5-дифенілоксазол;
 PPSU – polyphenylsulfone, поліфенілсульфон;
 PS – polystyrene, полістирол;
 PTFE – polytetrafluoroethylene, політетрафторетилен;
 p-TP – 1,4-diphenylbenzene, p-terphenyl, п-терфеніл, паратерфеніл;
 PVA – полівінілацетат;
 RLO – relative light output, відносний світловий вихід;
 RP-408 – пластиковий сцинтилятор виробництва Rexon system;
 SBS – стирол-бутадієн-стирол;
 SiPM – silicon photomultiplier, кремнієвий фотопомножувач;
 SLA – laser stereolithography, лазерна стереолітографія;
 SLM (DMLS) - Selective Laser Melting, плавлення металевого порошку
 лазером;
 SLS – selective laser sintering, селективне лазерне спікання;
 $t_{пл}$ – температура плавлення;
 TPO – фотоініціатор trimethylbenzoyl diphenylphosphine oxide;
 TPU – термопластичний поліуретан;
 UPS 923A – пластиковий сцинтилятор на основі полістиролу виробництва
 ІСМА НАН України;
 WLS – wavelength shifting fiber, спектрозміщуюче волокно;
 A – масове число;
 α – показник поглинання;

a – температуропровідність;
 λ – коефіцієнт теплопровідності;
 $\lambda_{\max}$ – максимум спектра люмінесценції;
 c – теплоємність;
 $Flow$ – екструзійний множник (процент інтенсивності потоку пластичної маси крізь екструдер по відношенню до заводських налаштувань);
 H_{eff} – ефективний коефіцієнт тепловіддачі на верхній границі детектора, який друкується;
 h_m – висота моношару при друці на 3D-принтері;
 η_n – ефективність реєстрації нейтронів;
 N_A, N_B – кількість шарів з матеріалів А і В пошарового детектору;
 n_A, n_B – кількість моношарів друку (проходок екструдеру принтеру) при друці матеріалами А і В пошарового детектору;
 ρ – густина;
 S – абсолютний світловий вихід;
 τ – часовий інтервал друку одного моношару на 3D-принтері;
 T – температура;
 T_0 – температура екструдеру;
 T_{amb} – температура в камері 3D принтера;
 T_g – температура склування;
 TL – ліквідус, температура повного плавлення твердих фаз;
 TS – солідус, температура остаточної кристалізації сплаву;
 X_0 – радіаційна довжина;
 Z – атомний номер елемента;
 $Z(t)$ – висота детектора, що друкується, у будь-який момент часу t ;
 Z_{eff} – середній атомний номер матеріалу, використовується для опису взаємодії іонізуючого випромінювання з речовиною (для сполук);
АЕС – атомна електростанція;
АЦП – аналого-цифровий перетворювач;
Диглім – диметиловий ефір діетиленгліколю;

Карборан – дикарба-клозо-додекаборан(12);

ПС – пластмасовий сцинтилятор;

УФ – ультрафіолетове випромінювання в межах довжин хвиль 10-400 нм.

ФЕП – фотоелектронний помножувач;

ФВЕ – фізика високих енергій.

ВСТУП

Актуальність роботи.

Сцинтиляційні матеріали є одним з ключових компонентів сучасних систем виявлення іонізуючого випромінювання. Вони широко використовуються у фізиці високих енергій (ФВЕ), ядерній енергетиці, медичній діагностиці, неруйнівному контролі, а також у системах радіаційної безпеки.

Традиційні підходи до створення сцинтиляційних детекторів, такі як вирізання тонкошарових детекторів та сцинтиляторів великої площі з вирощених монокристалів або виготовлення багат шарових пластикових та композиційних детекторів, мають ряд обмежень. Зокрема, виготовлення сцинтиляторів з монокристалів займає багато часу, є дорогим та технічно складним процесом, який до того ж має ліміти щодо розмірів виготовлених елементів. Це перешкоджає їх широкому застосуванню у виробництві тонкошарових детекторів та сцинтиляторів великої площі. Основними загальними проблемами традиційних методів створення детекторів, особливо несерійних прототипів зі складною геометрією, є висока трудомісткість, капіталоемність, складність виконання і велика тривалість виробничого процесу. Окремим питанням стає матеріалоемність, ефективність використання вихідної сировини і наявність значної кількості технологічних відходів. Велику роль відіграє низький рівень автоматизації ручної збірки багат шарових пластикових та композиційних детекторів, що зменшує відтворюваність результатів, яка залежить від того, що значну частину роботи виконує людина. Все це знижує економічну ефективність традиційних методів виготовлення сцинтиляційних детекторів.

Потреби сучасних наукових досліджень і прикладних методів реєстрації іонізуючого випромінювання вимагають використання в системах детектування матеріалів з різними функціональними властивостями. Це питання вирішує застосування *комбінованих сцинтиляторів*, в число яких входять композиційні, створені на основі органічних або неорганічних гранул сцинтиляційних

матеріалів, диспергованих в матрицю оптично-прозорого полімерного сполучника, та гетерогенні (зазвичай – багатошарові), які складаються з компонентів з різним функціональним призначенням (сцинтиляційні, світлопровідні, світловідбиваючі, абсорбційні тощо). При цьому з’являється можливість гнучко налаштовувати їх властивості завдяки вибору складу компонентів. Використання комбінованих сцинтиляторів в техніці дозволяє варіювати співвідношення різних функціональних складових для оптимізації сцинтиляційних та фізико-механічних параметрів виробів, одночасної реєстрації різних типів випромінювання. При цьому основні функціональні характеристики (показники світлового виходу та швидкодії, просторової роздільної здатності, стійкості до зовнішніх факторів тощо) є порівняними з аналогічними комерційно доступними детекторами.

Запропонований метод 3D-друку використовується для створення складних комбінованих сцинтиляційних детекторів як композиційних, гетерогенних, так і їх комбінацій. Для можливості реалізації зазначених вище переваг необхідно розробити відповідні матеріали, відпрацювати методики виготовлення філаментів з них та режими 3D-друку.

Завдяки цьому в межах даної роботи було вирішено проблеми виготовлення комбінованих сцинтиляційних елементів зі складною геометрією та інтеграції в структуру детектора різних функціональних шарів. Окремою перевагою 3D-друку є можливість формування тонкошарових сцинтиляторів великої площі поверхні.

Значною мірою використання адитивних технологій впливає на економічну ефективність завдяки автоматизації технологічного процесу, мінімізації часу виробництва, зниженню трудомісткі та впливу людського фактору виконання роботи. Це розширює можливості проектування, швидкого створення та оптимізації детекторів, що особливо актуально для експериментів з ФВЕ та науково-виробничого прототипування.

Так, в даній роботі показані значні переваги використання FDM 3D-друку у порівнянні із традиційними методами створення детекторів в частині:

- матеріалоємності (практично безвідходне адитивне виробництво тонкошарових детекторів з можливістю повторної переробки матеріалів на відміну від субтрактивних способів виготовлення з монокристалів, які в окремих випадках можуть мати до 90% технологічних відходів та залишків, чи композиційних – до 30% непереробних відходів);

- часу та трудомісткості технологічного процесу (на прикладі створення багатошарових структур, таких, як елементи для гетерогенного детектору типу «Шашлик» та сцинтиляційного елементу для реєстрації теплових нейтронів, виготовлення якого значно прискорюється – з 4 діб до 2 годин);

- можливості виробництва в єдиному технологічному циклі багатошарових детекторів матеріалами різного функціонального призначення і теплофізичних властивостей (зокрема, 3D-друк металевим сплавом по полімерному шару та сцинтиляційним матеріалом по підкладці з монокристалу).

Комбіновані сцинтилятори, одержані в роботі, можуть бути використані для реєстрації багатьох видів іонізуючого випромінювання, включаючи α -, β -, γ -, рентгенівське, нейтронне, та в широкому діапазоні енергій від рентгенівського до випромінювань у ФВЕ.

Таким чином, розробка матеріалів та технологічних підходів для виготовлення комбінованих сцинтиляторів з використанням технологій 3D-друку є актуальним науковим та практичним завданням. Його практична реалізація сприятиме розвитку матеріалознавства, підвищить продуктивність виробництва детекторів та розширить сферу їх практичного застосування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалась відповідно до тематичних планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «Розробка методів отримання композитних сцинтиляторів» (шифр: «Композит» 2017-2021 рр., номер держреєстрації № 0117U000988), «3D-друк детекторів частинок на основі пластикових сцинтиляторів» (шифр: «Філамент», грантова угода між швейцарським та українським бенефіціарами №IZURZ2_224819, 2024-2026 рр.), «Багатокомпонентні сцинтиляційні елементи

для системи радіаційної безпеки АЕС» (шифр: «Елемент», № держреєстрації № 0123U100989) за договором № 4.9/23-П від 02.01.2023.

У виконанні вказаних вище науково-дослідницьких робіт здобувач брав участь як аспірант та у якості виконавця, працюючи за сумісництвом.

Метою дисертаційної роботи є розроблення нових матеріалів та технологічних підходів для отримання комбінованих сцинтиляторів методом 3D-друку за технологією FDM.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі **задачі**:

- розробити композиційні сцинтиляційні матеріали для виготовлення філаментів та 3D-друку детекторів для реєстрації рентгенівського, α -, β -випромінювання на основі гранул неорганічних сцинтиляторів, диспергованих в оптично-прозорі термопластичні сполучники;
- розробити композиційні сцинтиляційні матеріали для виготовлення філаментів та 3D-друку детекторів теплових нейтронів на основі гранул сцинтилятору сульфід цинку, активованого сріблом, вкритих конвертором нейтронів та диспергованих в оптично-прозорий термопластичний сполучник;
- розробити абсорбційні матеріали для виготовлення філаментів та 3D-друку гетерогенних детекторів на основі металевих сплавів та композиційних матеріалів з порошками металів, диспергованих в термопластичні сполучники;
- методом FDM 3D-друку виготовити тонкошарові композиційні сцинтилятори для реєстрації рентгенівського, α -, β - випромінювання та приладів рентгенівської візуалізації. Дослідити вплив складу композиційних матеріалів на сцинтиляційні параметри надрукованих детекторів;
- методом FDM 3D-друку виготовити багатошарові комбіновані сцинтиляційні елементи для реєстрації теплових нейтронів;
- методом FDM 3D-друку виготовити у єдиному технологічному циклі багатошарові комбіновані сцинтиляційні елементи, які складаються з матеріалів різних типів (полімер, композиційний матеріал, металевий сплав) та різного функціонального призначення (сцинтиляційні, світловідбивні, абсорбційні, світлопровідні шари) та дослідити їх властивості;

- дослідити вплив теплофізичних параметрів матеріалів та режимів 3D-друку на геометричні та функціональні властивості отриманих комбінованих сцинтиляційних елементів.

Об’єкт дослідження – матеріали, процеси та технологічні підходи отримання комбінованих сцинтиляторів для реєстрації іонізуючого випромінювання та калориметрії методами адитивних технологій.

Предмет дослідження – сцинтиляційні властивості комбінованих сцинтиляторів, залежність їх характеристик від складу компонентів, умов отримання та геометричної конфігурації. Технологічні параметри 3D-друку, їх вплив на функціональні та геометричні властивості надрукованих сцинтиляційних елементів.

Методи дослідження. Формування композиційних сцинтиляційних, світлопровідних, світловідбиваючих та абсорбційних філаментів на основі термопластичних матеріалів проведено методом екструзії. Формування абсорбційних філаментів на основі металевих сплавів проведено методом, розробленим на базі лиття у форму. Виготовлення комбінованих сцинтиляторів на основі термопластичних матеріалів проведено з використанням 3D-друку за технологією FDM. Для дослідження сцинтиляційних характеристик матеріалів та детекторів використано спектрометричний метод, для оптичних характеристик матеріалів – метод спектрофотометрії. Для вимірювання просторової роздільної здатності 3D-друкованих плівок для рентгенівської візуалізації – метод розділених пар дротів згідно стандарту EN 462-5 Duplex IQ. Для дослідження однорідності абсорбційних шарів – метод ICP MS з лазерною абляцією. Для дослідження характеристик надрукованого пошарового елементу детектору типу «Шашлик» в умовах реєстрації космічних мюонів, було використано метод співпадінь. Дослідження впливу теплофізичних параметрів матеріалів та режимів 3D-друку на оптичні та геометричні параметри детекторів було виконано за допомогою математичного моделювання та експериментальної верифікації.

Наукова новизна отриманих результатів. Під час виконання дисертаційної роботи вперше отримано такі нові результати:

1. Виявлено закономірності впливу на сцинтиляційні параметри 3D-друкованих зразків: гранулометричного складу та концентрації сцинтиляційного наповнювача, типу термопластичного сполучного середовища, а також товщини зразків. Відпрацьовано методи визначення оптимального складу сцинтиляційних філаментів на основі розроблених композиційних матеріалів з ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce, CsI:Tl і ZnS:Ag в якості сцинтиляційного наповнювача та PS і PMMA в якості термопластичного сполучного середовища. Це дозволило методом FDM 3D-друку створювати сцинтилятори для реєстрації рентгенівського, α - та β -випромінювання із відносними світловими виходами до 72 %, 94 % та 98 % відповідно по відношенню до монокристалу, а також плівки для рентгенівської візуалізації з просторовою розділовою здатністю до 3,35 пар ліній на мм.

2. Досліджено вплив складу металевих сплавів на основі Bi, Pb, Sn та Cd на процес FDM 3D-друку та властивості абсорберів гетерогенних детекторів. Показано, що легкоплавкий евтектичний сплав Bi–Pb–Sn (52 %, 32 %, 16 %) дозволяє друкувати абсорбційні шари сумісно з полімерними та композиційними матеріалами на основі PS в єдиному технологічному циклі завдяки температурі плавлення сплаву (98 °C) нижчій за температуру склування PS. Абсорбційні властивості надрукованих шарів забезпечуються високою густиною сплаву ($\rho = 9,7 \text{ г/см}^3$) та радіаційною довжиною ($X_0 = 0,63 \text{ см}$).

3. Встановлено залежність ефективності реєстрації теплових нейтронів від складу розробленого сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag/карборан, який виготовлено методом осадження конвертору нейтронів на гранули люмінофору з розчину. Показано, що при вмісті 14 мас.% карборану досягається максимум ефективності реєстрації в окремому шарі, що складає 49 %.

4. Визначено закономірності зв'язку між теплофізичними характеристиками матеріалів, режимами друку та функціональними і геометричними властивостями надрукованих багатошарових комбінованих

сцинтиляційних елементів. На прикладі пари матеріалів (композиційний матеріал $\text{ZnS:Ag/B}_2\text{O}_3$ та PS) відпрацьовано метод визначення оптимального режиму 3D-друку. Встановлено єдиний параметр, який характеризує сукупність теплофізичних показників друку та обумовлює властивості надрукованих елементів – це час протягом якого температура шару, що друкується, перевищує температуру склування PS.

Практична цінність отриманих результатів:

1. Запропоновано та реалізовано використання FDM 3D-друку для створення комбінованих сцинтиляційних елементів у єдиному технологічному циклі з використанням матеріалів різного функціонального призначення (сцинтиляційні, світлопровідні, світловідбиваючі та абсорбційні) і різної природи (термопластичні полімери, композиційні матеріали, металеві сплави).

2. В ході роботи розроблено філаменти для використання у створенні сцинтиляційних елементів методом FDM 3D-друку, наступного складу:

- композиційні матеріали на основі гранул неорганічних сцинтиляторів (CsI:Tl , GAGG:Ce , GOS:Pr , ZnSe:Al , ZnS:Ag), диспергованих в матриці термопластичних полімерів (PS, PMMA) для друку детекторів α -, β - та рентгенівського випромінювання;

- композиційний матеріал на основі порошку сцинтилятора з конвертором ($\text{ZnS:Ag/B}_2\text{O}_3$), диспергованого в матрицю PS, для друку детекторів реєстрації теплових нейтронів;

- композиційний матеріал на основі порошку вольфраму, диспергованого в матрицю термопластичного полімеру (TPU) з високими показниками ρ та Z_{eff} для друку абсорбційних шарів гетерогенних детекторів;

- сплав металів (Bi-Pb-Sn) з високими показниками ρ та Z_{eff} , та температурою плавлення нижчою за температуру склування PS, для друку абсорбційних шарів гетерогенних детекторів.

3. Показано, що сцинтилятори, надруковані розробленими композиційними філаментами, забезпечують сцинтиляційні параметри співставні з детекторами, створеними традиційними методами:

- світловий вихід при реєстрації рентгенівського випромінювання - 72 % відносно монокристалічних сцинтиляторів;
- світловий вихід при реєстрації α -випромінювання – 94 % відносно монокристалу;
- світловий вихід при реєстрації β -випромінювання – 98 % відносно монокристалу;
- просторова роздільна здатність тонкошарових плівок рентгенівської візуалізації – до 3,35 пар ліній на мм, що складає до 87 % відносно відомих композиційних зразків.

Метод є економічно доцільним завдяки практично безвідходному процесу та використанню у виробництві залишків виготовлення детекторів з монокристалів, чи взагалі порошкоподібних матеріалів (наприклад, отриманих методом твердофазного синтезу чи сплавлення без стадії вирощування монокристалу).

4. На основі нового сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag/карборан створено сцинтиляційні елементи для реєстрації теплових нейтронів, які продемонстрували ефективність реєстрації теплових нейтронів на рівні 85 %, що перевищує відомі аналоги. Методом FDM 3D-друку створено багатошарові сцинтиляційні елементи на основі ZnS:Ag/B₂O₃ для реєстрації теплових нейтронів. Виготовлені елементи мають ефективність реєстрації до 68 %, і не поступаються відомим аналогам.

5. Розроблено технологічні підходи, які можуть бути використані для 3D-друку різними матеріалами в єдиному циклі конструкційно складних сцинтиляторів, включаючи тонкі плівки, пошарові структури, у тому числі з інтегрованими абсорберами та світловодами. Використання FDM 3D-друку для виготовлення комбінованих сцинтиляційних детекторів дозволяє підвищити ефективність виробництва завдяки автоматизації, швидкості та уникненню трудомістких процесів, притаманних традиційним методам створення детекторів.

За результатами розробок отримано патент України на корисну модель «Сцинтиляційний модуль гетерогенного детектору, отриманого 3D-друком» №158289 від 16.01.2025 та патент України на винахід «Сцинтиляційний елемент для реєстрації теплових нейтронів» № 130763 від 06.05.2026. Зареєстрована технологія синтезу ZnS:Ag (з додаванням конвертерів та без), державний реєстраційний номер: 0624U000112.

Результати досліджень можуть бути застосовані для виробництва прототипів та дрібносерійних партій детекторів у ФВЕ та фундаментальних дослідженнях, ядерній енергетиці та радіаційній безпеці, медицині та біофізиці, промисловості та неруйнівному контролю, системах радіаційного моніторингу та безпеки, тощо. Використання методів 3D-друку дає можливість організації економічно ефективного виробництва комбінованих сцинтиляторів.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові результати, наведені у дисертаційній роботі, отримані здобувачем самостійно. У публікаціях, написаних у співавторстві, особистий внесок здобувача такий: [1], [13] – створення композиційного сцинтиляційного матеріалу, придатного для 3D-друку, виготовлення сцинтиляційного філаменту, 3D-друк зразків, дослідження впливу гранулометричного складу наповнювачів композиційного матеріалу на сцинтиляційні та оптичні характеристики виготовлених зразків; [2], [5], [6], [8], [11], – створення композиційного абсорбційного матеріалу, придатного для 3D-друку, експериментальне дослідження складу сплавів, придатних для використання в FDM технології, виготовлення абсорбційних філаментів, 3D-друк зразків; [3], [7], [9], [10] – розроблення технології твердофазного синтезу ZnS:Ag, отримання сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag/карборан, створення прототипу сцинтиляційного елемента; [4], [12] – створення композиційного сцинтиляційного матеріалу та підбір пари матеріалів, що оптимально сполучаються для 3D-друку, виготовлення сцинтиляційного та світлопровідного філаментів, 3D-друк зразків, дослідження впливу теплофізичних параметрів друку на функціональні та геометричні характеристики виготовлених зразків.

У всіх роботах автор брав участь в обробці та обговоренні отриманих результатів, підготовці та написанні статей. Постановку задач і обговорення результатів проведено спільно з науковим керівником к.т.н., Колесніковим О.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на таких науково-технічних конференціях і симпозіумах:

1. International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications". Kharkiv, Ukraine, September 18-20, 2023.
2. II Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Achievements of 21st Century Scientific Community», Дніпро, Україна.
3. LXXX Міжнародна інтернет-конференція «Innovations of modern sciences», 29-30 листопада 2024 р., Люблін, Польща.
4. International scientific-practical conference modern science: problems, prospects, innovations, December 21, 2024, Aarhus, Denmark.
5. International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", October 14-16, 2025, Lviv.
6. III Міжнародна науково-практична конференція «International Experience in Scientific Research», 23-25.10.2025, Chicago, USA.

Публікації. За темою дисертації з викладенням основних її результатів опубліковано 13 наукових робіт, у тому числі 5 статей у міжнародних наукових виданнях, реферованих у наукометричній базі Scopus (1 з яких опубліковано у виданні, віднесеному до квартилю Q2 та 4 у виданнях віднесених до квартилю Q4), 1 патент на винахід, 1 патент на корисну модель, 6 тез доповідей на міжнародних науково-технічних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 3 додатків. Загальний обсяг роботи складає 191 сторінку, з них 141 сторінку основного тексту (вступ, розділи дисертації та висновки). Список використаних джерел літератури містить 217 найменувань. Дисертація містить 15 таблиць, 47 рисунків.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Неорганічні сцинтилятори

Неорганічні сцинтилятори широко використовуються у багатьох галузях фундаментальних та прикладних досліджень: ФВЕ, ядерній фізиці, діагностичній медичній апаратурі, промислових вимірювальних системах, при радіоізотопному моніторингу. Різноманітні варіанти застосування обумовлюють різні вимоги до систем детектування, а отже, і до сцинтиляційних матеріалів [1].

З точки зору матеріалознавства неорганічні сцинтилятори – це кристали неорганічних сполук. Практичне застосування в сцинтиляційній техніці мають головним чином сполуки на основі галогенідів лужних металів. Для забезпечення необхідних люмінесцентних властивостей таких матеріалів до їхнього складу вводять спеціальні домішки, які виконують роль активаторів (зокрема, європій, талій, церій, празеодим, срібло тощо). Саме вони відповідають за перетворення енергії збудження (наприклад, від іонізуючого випромінювання) у видиме світло.

Для застосувань, що стосуються даної роботи, можна сформулювати основні загальні вимоги до неорганічних сцинтиляційних матеріалів, а саме: високий світловий вихід, висока густина, наявність у складі елементів з великими атомними номерами Z .

Додаткові вимоги зумовлені специфікою застосувань. Наприклад, для електромагнітних калориметрів потрібні кристали великих розмірів з високою радіаційною стійкістю, для космічних досліджень – вібротермоміцність, а у геологічній розвідці – стійкість до різких перепадів температури [1].

В даній роботі у якості сцинтиляційних елементів використані такі неорганічні сцинтилятори, як CsI:Tl, ZnSe:Al, GAGG:Ce, ZnS:Ag, GOS:Pr, а також органічні пластмасові сцинтилятори.

1.1.1. Кристали на основі галогенідів лужних металів (CsI:Tl)

Для детектування іонізуючих випромінювань найширше використовуються активовані сцинтилятори на основі галогенідів лужних металів NaI:Tl, CsI:Tl, CsI:Na і неактивовані кристали CsI.

Такі кристали отримують методами Кіропулоса, Стокбаргера та Бріджмена [2]–[4]. В останні десятиріччя широко використовується автоматизований метод витягування монокристалів з розплаву на затравку з підживленням розплаву вихідною сировиною [5].

Найпоширеніший сцинтилятор NaI:Tl має високу сцинтиляційну ефективність: на утворення одного фотона в ньому витрачається близько 25 еВ, що відповідає абсолютному значенню конверсійної ефективності близько 13 % [6]. Кристали CsI:Tl і CsI:Na є досить близькими за електронною структурою та сцинтиляційними властивостями до кристалу NaI:Tl. Для практичного використання велике значення має низька гігроскопічність CsI:Tl та CsI:Na у порівнянні з NaI:Tl. Зазначені монокристали використовують при виготовленні зразків різноманітних форм та розмірів [7]–[8]. Однак ці матеріали мають низку недоліків. По-перше, за сцинтиляційними характеристиками активовані йодиди цезію дещо поступаються кристалу NaI:Tl. Крім того, CsI:Tl – порівняно повільний сцинтилятор із середнім часом згасання для гамма-випромінювання близько 1 мкс [7]. Також, у йодиду цезію менший світловий вихід у порівнянні з йодидом натрію. Однак, основним недоліком більшості кристалів на основі галогенідів лужних металів при виробництві детекторів є висока гігроскопічність, що створює потребу їх додаткового захисту від вологи навколишнього середовища. Це унеможлиблює використання більшості кристалів на основі галогенідів лужних металів у 3D-друку.

Загалом CsI:Tl є ефективним сцинтиляційним матеріалом для детектування гамма-випромінювання з високим світловим виходом (54000 фотонів/MeV), незначною гігроскопічністю, високим ефективним атомним номером, має піки спектру випромінювання близько 540 нм. Для детекторів Ø (40x40) мм CsI:Tl з ФЕП енергетична роздільна здатність становить

близько 6 % при 662 кеВ [9], у випадку поєднання з лавинним фотодіодом (APD) – 4,42 % [7]-[8], [10]. Радіаційна стійкість кристалів CsI:Tl становить 10 МРад [11], що дає можливість використання у ФВЕ.

Крива загасання радіолюмінесценції детектора CsI:Tl складається з декількох компонентів. Найшвидший має значення близько 0,6 мкс, найповільніший – 3,5 мкс. При збудженні сильноіонізуючими частинками співвідношення між інтенсивністю цих двох складових розпаду змінюється у залежності від іонізуючої здатності поглиненої частинки. Серед механічних властивостей матеріалу відзначимо невелику твердість, стійкість до утворення сколів та тріщин завдяки відсутності площин спайності, що значно розширює сфери його застосування.

1.1.2. Халькогенідні сцинтилятори групи $A^{II}B^{VI}$ (ZnSe, ZnS:Ag)

Халькогенідні сцинтилятори групи $A^{II}B^{VI}$ - це сцинтиляційні матеріали, що кристалізуються у решітках із сильними іонно-ковалентними зв'язками, де двовалентний метал (Zn, Cd, Hg) поєднується з елементом шостої групи періодичної таблиці (S, Se, Te). Ці сполуки мають високу ефективність перетворення енергії випромінювання в фотони, розширений спектр емісії та високу густину, що робить їх перспективними для застосування у детекторах іонізуючого випромінювання [12].

Матеріали на основі ZnSe поєднують ефективність сцинтиляції разом з високою термічною та радіаційною стабільністю, негігроскопічністю, випромінюванням у червоному діапазоні, малим часом згасання та меншою токсичністю порівняно з кристалами, активованими талієм.

Кристал ZnSe має високі фізичні характеристики: електролюмінісцентні, фотоелектричні, люмінесцентні та сцинтиляційні [13]-[14]. Активовані кристали ZnSe є високоефективними сцинтиляторами і знаходять застосування в блоках детектування рентгенівських інтроскопічних і дозиметричних систем [15]-[16]. Сцинтилятори на основі ZnSe мають високий абсолютний світловий вихід, що сягає $7 \cdot 10^4$ фотонів/MeV [17], а спектри їхнього випромінювання добре узгоджуються зі спектральною чутливістю кремнієвих фотодіодів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Характеристики сцинтиляторів на основі ZnSe[17].

Матеріал сцинтилятора	Максимум спектра люмінесценції λ_{max} , нм	Показник поглинання α , см^{-1}	Час згасання τ , мкс	Абсолютний світловий вихід S, фотонів/MeV
ZnSe:Te	640	0,08 – 0,15	30 – 80	$7 \cdot 10^4$
ZnSe:O	600	0,05	2 – 8	$5 \cdot 10^4$
ZnSe:Cd	620	0,1 – 0,15	5 – 20	$4 \cdot 10^4$
ZnSe:Cd,Te	635	0,1 – 0,15	40 – 100	$6 \cdot 10^4$
ZnSe:O,Al	605	0,1 – 0,15	3 – 15	$5 \cdot 10^4$

Як свідчать дані табл. 1.1, для деяких типів сцинтиляторів на основі ZnSe характерні різні значення часу загасання τ . Також цим матеріалам властиві високі значення коефіцієнту поглинання власного випромінювання α , однак негативний вплив самопоглинання може бути зменшений завдяки особливостям методу FDM 3D-друку, в якому застосовуються гранули кристалів малих розмірів (50-100 мкм).

Враховуючи високу радіаційну та термічну стабільність кристалів ZnSe, їх можна використовувати для реєстрації та ідентифікації іонізуючого випромінювання в ФВЕ.

Найбільш поширений метод для вирощування сцинтиляційних кристалів ZnSe – Стокбаргера. Технічний максимум для монокристалів ZnSe, що вирощуються до $\varnothing$ 40 мм [18], полікристалічні вироби вирощують до $\varnothing$ 100 мм [19]. Такі обмеження перешкоджають можливості створення тонкошарових детекторів з великою площею поверхні.

ZnS:Ag (сульфід цинку, легований сріблом) є одним з найдавніше відомих і найефективніших неорганічних сцинтиляційних матеріалів. Він відзначається надзвичайно високим світловим виходом, особливо при реєстрації α -частинок та важких заряджених частинок, що зумовило його широке застосування в ядерній фізиці, дозиметрії та радіаційному контролі. Також ZnS:Ag широко застосовується у складі композиційних нейтронних детекторів разом із сполуками-конверторами, ядра яких захоплюють нейтрони, а вторинні заряджені частинки збуджують сцинтилятор. Світловий вихід ZnS:Ag досягає 75 тис. фотонів/MeV (для α -частинок) [20], довжина хвилі максимуму

випромінювання приблизно 450 нм, час згасання (основна компонента) від 200 нс до 1 мкс.

На відміну від сцинтиляторів типу CsI:Tl або ZnSe:Te, ZnS:Ag зазвичай не використовують у вигляді великих монокристалів. Найчастіше застосовуються полікристалічні порошки, пресовані або осаджені сцинтиляційні шари та композиційні матеріали. Порошок люмінофору виготовляють, головним чином, шляхом твердофазного синтезу.

До недоліків матеріалу ZnS:Ag можна віднести непрозорість для власного випромінювання (сильне самопоглинання), що обумовлює його непридатність для виготовлення великих об'ємних детекторів. Негативний вплив самопоглинання може бути зменшений завдяки особливостям методу FDM 3D-друку, в якому застосовуються гранули ZnS:Ag дуже малих розмірів (до 10 мкм).

1.1.3. Оксидні сцинтилятори (GAGG:Ce, GOS:Pr)

Варто окремо виділити групу оксидних сцинтиляторів, наприклад такі, як германат вісмуту $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), оксисульфід гадолінію, активований іонами празеодиму $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ (GOS), гадоліній-алюміній-галієвий гранат, активований іонами церію $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (GAGG(Ce)), окси-ортосилікат лютецію, активований іонами церію Lu_2SiO_5 (LSO), ортосилікат ітрію, активований іонами церію $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (YSO) та інші. Ці матеріали відрізняються тим, що мають високі значення світлового виходу, короткий час післясвітіння, високу радіаційну стійкість, густину та високий ефективний атомний номер, негігроскопічність і стабільність тощо. Радіаційна стійкість згаданих оксидних кристалів дуже висока і досягає (100-1000) МРад [11]. Ці властивості обумовлюють широке застосування оксидних кристалів в експериментах з ФВЕ [21]. В даній роботі досліджено використання у виробництві композиційних сцинтиляторів GAGG:Ce та GOS:Pr.

Сцинтилятор GAGG(Ce) є відносно новим матеріалом, відкритим у 2013 році [22]. Це матеріал на основі базового складного оксиду $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, активованого іонами Ce^{3+} , точніше $\text{Gd}_{3-y}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_y$, є твердим розчином

заміщення. Серед усіх оксидних сцинтиляторів в такому кристалі зафіксовано найвищий на сьогодні світловий вихід – до 58000 фотонів/MeV [23].

Такі сцинтилятори застосовуються в пристроях однофотонної емісійної комп'ютерної томографії (SPECT), а також для вимірювань гамма-випромінювання та виявлення комптонівських електронів. Завдяки високому виходу фотонів та піку випромінювання близько (520-530) нм цей матеріал добре підходить для зчитування кремнієвих фотопомножувачів (SiPM). Сцинтилятор GAGG:Ce вирощують методом Чахральського. Ефективний атомний номер цього матеріалу становить 54,4, густина – 6,63 г/см³. Крім найвищого світлового виходу та високого ефективного атомного номеру важливими властивостями кристалів GAGG:Ce є також хороша енергетична роздільна здатність, швидкий сцинтиляційний відгук, хімічна стабільність [23], а також міцність і можливість вирощування кристалів відносно великих розмірів (до Ø 76 мм) [24].

Але широке застосування цього матеріалу обмежене, наприклад, внаслідок схильності до сильної фосфоресценції (довготривалої люмінесценції), яку можна зменшити шляхом спільного легування кристалів GAGG церієм та магнієм [25], хоча при цьому помітно зменшується світловий вихід.

Керамічні сцинтилятори за певними показниками можуть перевершувати монокристалічні. Однак, неможливо виготовити детектори великого об'єму через низьку прозорість керамічних матеріалів. Таке обмеження стосується і 3D-друку композиційними матеріалами, що обумовлює застосування таких технологій здебільшого для створення пошарових детекторів.

Твердотільний сцинтиляційний матеріал оксисульфід гадолінію Gd₂O₂S (GOS) має гарні хімічні та фізичні характеристики.

Серед цих характеристик: $t_{\text{пл}}=2070$ °C, висока густина (7,43 г/см³), високий коефіцієнт ослаблення рентгенівського випромінювання (~ 52 см⁻¹ за 70 кеВ), широка заборонена зона (4,6-4,8 еВ), хімічна стійкість, низька енергія фононів, низька симетрія кристалу та низька токсичність. Все це є підставами розглядати цей матеріал, як перспективний для сцинтиляційних застосувань [26]-[27].

Кераміка GOS зазвичай є непрозорою або напівпрозорою, що в основному залежить від її відносної густини. Кераміка GOS, активована Pr^{3+} , є ефективним керамічним сцинтилятором для високоякісної візуалізації завдяки високій ефективності перетворення рентгенівського випромінювання, сильному гальмуванню рентгенівських фотонів та іншим показникам [28]. Вказані переваги є корисними для виготовлення композиційних сцинтиляторів методами 3D-друку.

Однак, одержання неорганічних сцинтиляційних детекторів має недоліки, одним з яких є їх висока вартість. Процеси вирощування монокристалів (методи Чохральського, Бріджмена, зонної плавки тощо) вимагають складного обладнання, високих температур, тривалого часу росту та складного контролю складу й атмосфери.

Ще одним обмежуючим фактором є складність вирощування бездефектних монокристалів великих розмірів. У процесі росту часто виникають структурні дефекти, включення, тріщини та неоднорідності розподілу активаторів, що призводить до погіршення сцинтиляційних і оптичних характеристик або повного бракування кристала. Важливою проблемою також є обмеження максимальних геометричних розмірів кристалів, які можна стабільно виростити.

Крім того, механічна обробка кристалів (різання, шліфування, полірування) є трудомісткими процедурами які призводять до значних втрат матеріалу, що додатково збільшує загальні витрати виробництва.

Зазначені проблеми частково вирішуються шляхом використання композиційних сцинтиляційних матеріалів на основі неорганічних кристалів. Хоча композиційні сцинтилятори зазвичай дещо поступаються монокристалам за параметрами (наприклад, світлового виходу чи енергетичною роздільною здатністю), їх технологічні та економічні переваги роблять їх перспективними для широкого кола прикладних задач.

1.2. Пластмасові сцинтилятори

Сучасні експерименти з ФВЕ вимагають збільшення та ускладнення конструкції детекторів частинок. На цьому етапі стає все більш помітним зростання частки пластмасових сцинтиляторів (ПС) серед інших детекторів.

Широке застосування пластмасових сцинтиляторів для детектування іонізуючих випромінювань обумовлюється рядом притаманних їм корисних властивостей [29] – малим часом висвітлювання (2-4) нс, радіаційною стійкістю до 10 Мрад, широким діапазоном робочих температур від $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$, слабкою залежністю світлового виходу від температури і вологості.

Механізм сцинтиляції в ПС складається з кількох етапів, як показано на рис. 1.1. Коли заряджена частинка взаємодіє з полімерним матеріалом, молекули матриці збуджуються. Швидка, короткодіюча резонансна невидпромінювальна диполь-дипольна взаємодія, яка називається механізмом Ферстера [30], ефективно передає енергію збудження активатору, який знімає збудження та випромінює фотони ближнього ультрафіолетового (УФ) діапазону з мінімальною затримкою. Друга легуюча домішка (шифтер) додається для зміни довжини хвилі світла, щоб уникнути поглинання в матеріалі [31].

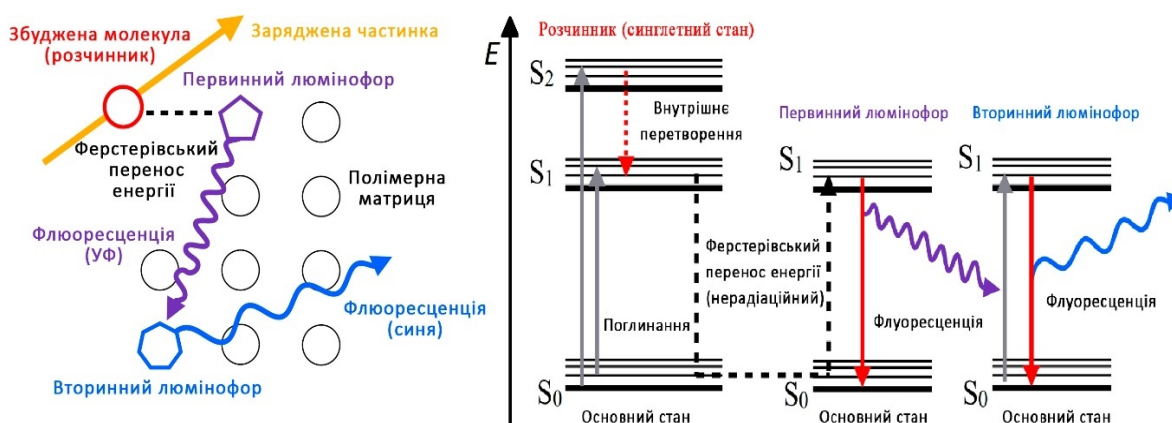


Рисунок 1.1. Сцинтиляційний процес поглинання та випромінювання компонентів у легованій пластиковій матриці, [32].

Однією з особливостей пластмасових сцинтиляторів є легкість зміни функціональних параметрів (у тому числі габаритів) за рахунок варіації складу і технології отримання.

Для реєстрації елементарних частинок у ФВЕ використовуються ПС досить великих розмірів. До таких експериментів належать, зокрема, експерименти з реєстрації широких атмосферних злив, визначення їх складу, анізотропії та енергетичного спектра [33], пошук нейтрино, виявлення мюонів, що генеруються нейтрино [34], довгоживучих тяжких частинок та кварків [35], експерименти з космічним випромінюванням на станціях і під землею на глибині до 8000 м водного еквівалента [36].

Пластмасові сцинтилятори знаходять широке застосування. Окрім таких способів виготовлення пластикових сцинтиляторів, як полімеризація в масі та екструзії, здійснюється впровадження новітніх адитивних методів виробництва (3D-друк) [32]. Використання термопластичних сцинтиляційних матеріалів дає можливість застосування технології 3D-друку FDM для створення як гомогенних так і гетерогенних сцинтиляційних елементів. Наприклад, в розд. 4 буде розглянуто розробку матеріалів та технології 3D-друку елементів пошарового гетерогенного детектору по типу «Шашлик», сцинтиляційні шари якого друкуються саме філаментом, склад якого створено на основі сцинтиляційного полістиролу UPS-923A.

1.3. Композиційні сцинтилятори

Протягом останніх десятиріч спостерігається розвиток застосування композиційних сцинтиляторів у реєстрації різних типів іонізуючого випромінювання. Їх перевага перед монокристалічними та пластмасовими сцинтиляторами обумовлено декількома причинами.

Вирощування сцинтиляційних монокристалів є високоенергоємним та високовартісним процесом, існують жорсткі обмеження при отриманні детекторів великої площі та складної геометрії. Пластмасові сцинтилятори – це недорогі матеріали, технологія виготовлення яких дозволяє отримувати будь-які форми і площі, однак вони мають порівняно невеликий світловий вихід і ефективність реєстрації.

Пошук матеріалів, які поєднують переваги сцинтиляційних кристалів та зручність і економічну ефективність пластикових сцинтиляторів, привів до створення композиційних сцинтиляторів. Однією з важливих переваг цих матеріалів стала їх більш висока радіаційна стійкість, ніж у пластикових сцинтиляторів [37].

Композиційні сцинтилятори – це матеріали, які складаються з кількох компонентів (фаз) із чіткою межею між середовищем та наповнювачем. До їх складу входять оптично прозоре середовище (сполучник) з диспергованими гранулами сцинтилятора [38].

У якості оптичного сполучника найчастіше виступають епоксидні смоли, полісилоксани, полівінілтолуол та інші прозорі в області люмінесценції сцинтиляційних гранул полімери. Сцинтиляційні гранули виготовляються з відомих сцинтиляційних матеріалів, наприклад, як наведені в розд. 1.2: CsI:Tl, ZnSe:Al, GAGG:Ce, GOS:Pr, ZnS:Ag та ін.

Функціональні властивості композиційних матеріалів залежать не тільки від природи складових компонентів, але й від об'ємної частки сцинтиляційного наповнювача та його гранулометричного складу. Завдяки підбору розміру гранул можливо налаштовувати матеріал на оптимальну селективну реєстрацію конкретного виду іонізуючого випромінювання [39]. Композиційні матеріали мають низку переваг перед традиційними монокристалічними сцинтиляторами. При цьому вартість їх виготовлення значно менша. Перевагою композиційних сцинтиляторів є також рівномірність властивостей матеріалу в об'ємі всього виробу, чого складно досягти у габаритних кристалах або матричних сцинтиляторах, що складаються з великої кількості окремих компонентів [39].

Однак, композиційні матеріали мають також і ряд недоліків, обумовлених особливостями їх будови. В першу чергу це невелика прозорість, рівень якої залежить від природи, кількості форми та розмірів сцинтиляційних гранул у складі матеріалу. Імовірна поведінка світла всередині типового композиційного сцинтилятора показана на рис. 1.2.

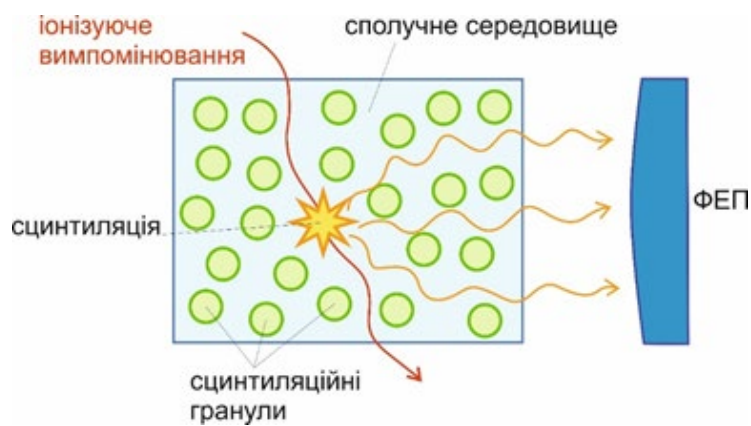


Рисунок 1.2. Типова структура композиційного сцинтилятора та процес проходження світла в ньому.

Залежно від природи матеріалів оптичного сполучника та сцинтиляційних гранул, а також відношення розміру сцинтиляційних гранул і довжини хвилі світла, світло може зазнавати різних ступенів заломлення, відбиття, поглинання чи розсіювання, проходячи крізь композиційний шар. Якщо розмір гранул більший чи порівняний із довжиною хвилі падаючого світла, то передача енергії випромінювання гранулам є ефективною, однак розсіювання світла всередині композиційного матеріалу високе. Навпаки, якщо довжина хвилі більша за розмір гранул – розсіювання слабке, але й імовірність передачі енергії спадає. Тому дуже важливим є підбір гранулометричного складу сцинтиляційних гранул відповідно до типу іонізуючого випромінювання для збереження достатньої прозорості та рівня сцинтиляційних властивостей [40].

Забезпечення оптимального рівня оптичної прозорості, об'ємної густини сцинтилятора та просторової однорідності світлового виходу композиційного середовища є можливим при наступних умовах [39]:

- максимальне наближення показників заломлення полімерної матриці та кристалічних включень у спектральному діапазоні довжин хвиль сцинтиляційної люмінесценції. Невідповідність цих параметрів призводить до зростання світлорозсіювання на межах фаз, що, у свою чергу, зумовлює зниження прозорості матеріалу та погіршення рівномірності світлового виходу;

- введені до складу композиції кристалічні гранули не повинні містити легких (дрібнодисперсних) фракцій, наявність яких негативно впливає на оптичну однорідність сцинтилятора. Перевага надається гранулам більшого розміру, що сприяє зменшенню кількості міжфазних меж та зниженню втрат світлового сигналу в об'ємі матеріалу;

- оптимальною є куляста геометрична форма кристалічних гранул, оскільки вона забезпечує мінімізацію ефектів розсіювання та сприяє більш рівномірному розподілу світлового випромінювання в композиційному сцинтиляторі;

- якщо в композиційній системі є декілька сцинтиляційних елементів, то важливою умовою є узгодженість світлових виходів окремих компонентів системи. Близькі за величиною значення світлового виходу полімерної матриці та неорганічних кристалів забезпечують стабільність інтегрального сцинтиляційного сигналу та підвищують однорідність реєстрації іонізуючого випромінювання по всьому об'єму детектора.

До того ж, на етапі розробки та створення детектора має бути визначена оптимальна висота шару композиційного сцинтилятора. Цей розмір має бути досить великим, щоб забезпечити ефективну взаємодію іонізуючого випромінювання з гранулами і достатньо малим, щоб забезпечити вихід сцинтиляційного світла від них.

Композиційні сцинтиляційні матеріали відрізняються універсальністю та простотою використання, тому їх застосування поширюється на вирішення широкого кола завдань:

- детектори швидких нейтронів (на базі композиційних матеріалів з гранулами органічних водневмісних кристалів, наприклад, пара-терфенілу, стільбену та ін.) [41];

- детектори теплових нейтронів (композиційні матеріали з гранулами кристалів, які містять гадоліній (^{157}Gd), літій (^6Li), бор (^{10}B) та інші ізотопи з високим перерізом захоплення нейтронного випромінювання) [42];

- детектори α - та β -часток на базі композиційних матеріалів з гранулами органічних кристалів POPOP, 1,4-дифеніл-1,3-бутадиєн [41], чи гранул неорганічних кристалів ZnS:Ag, ZnSe:Al [43]-[44];
- детектори γ -часток на базі композиційних матеріалів з гранулами неорганічних кристалів YSO:Ce, CsI:Tl [45];
- детектори нейтрино [46].

1.4. Абсорбційні матеріали

Гетерогенні калориметри, які використовуються для вимірювання енергії та треків частинок у ФВЕ, складаються з шарів поглинача (абсорберу), що чергуються з детектуючими та світловідбиваючими шарами.

Абсорбційні шари виконують функції поглинання та розвитку зливів вторинних часток, завдяки чому отримується інформація про частки, що досліджуються. Для створення абсорберів традиційно використовуються важкі поглинаючі матеріали: свинець [47] залізо [48], мідь [49]-[50], сталь [51], вольфрам [47], уран [52]. Відомі приклади таких типових гетерогенних детекторів: Шашлик [48], [53], SpaCal [54] і TileCal [55] на LHC калориметрі в CERN.

1.4.1. Вимоги до властивостей матеріалу абсорберу

Вибір матеріалу обумовлений вимогою ефективного поглинання. Поглинальні якості визначаються такими параметрами:

- густина;
- мала радіаційна довжина (X_0), яка обумовлюється великим атомним номером Z або Z_{eff} для сполук і сумішей.

Радіаційна довжина (X_0) – показник, що характеризує втрати енергії у поглиначі (відстань, на якій енергія електрона зменшується в e разів). Відповідно до [52] радіаційна довжина:

$$X_0 \approx \frac{716.4 \text{ gcm}^{-2} A}{Z_{eff}(Z_{eff}+1) \ln\left(\frac{287}{\sqrt{Z_{eff}}}\right)}. \quad (1)$$

де A – масове число, Z_{eff} є індексом, що відноситься до взаємодії випромінювань всередині поглинача і визначається за формулою [56] (для сполук):

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt[2.94]{f_1 \times (Z_1)^{2.94} + f_2 \times (Z_2)^{2.94} + f_3 \times (Z_3)^{2.94} + \dots} \quad (2)$$

де f_n – частка загальної кількості електронів, пов'язаних з кожним елементом, і Z_n – атомний номер кожного елемента.

Отже, основною вимогою до матеріалу поглинача є мала радіаційна довжина. Для цього він повинен мати велике співвідношення Z_{eff}/A і високу густину.

В розд. 4 буде розглянуто два методи розробки матеріалів з низькою радіаційною довжиною для використання в технології 3D-друку абсорбційних елементів пошарового детектору по типу «Шашлик».

1.5. Комбіновані сцинтилятори та способи їх виготовлення

Комбіновані сцинтилятори для реєстрації іонізуючого випромінювання – це сцинтиляційні системи, що складаються з двох або більше фаз. В їх число входять композиційні сцинтилятори, створені на основі органічних або неорганічних гранул сцинтиляційних матеріалів, диспергованих в матрицю оптично-прозорого полімерного сполучника, та гетерогенні (зазвичай – багат шарові), які складаються з компонентів з різним функціональним призначенням (сцинтиляційні, світлопровідні, світловідбиваючі, абсорбційні тощо), з метою отримання певних нових або поліпшення існуючих характеристик, таких, як реєстрація різних типів випромінювання, енергетична роздільна здатність, швидкість відгуку, механічна стабільність або радіаційна стійкість [57]-[58] та ін. Наприклад, додавання абсорбційних елементів завдяки формуванню електромагнітних та адронних злив дозволяє реєструвати високоенергетичні частинки (наприклад, космічне випромінювання та ін.) в

цілях калориметрії [59]. Також перевагою комбінованих сцинтиляторів є можливість розширення спектру різних типів випромінювання, які можуть бути зареєстровані та розпізнані в одному детекторі: наприклад, гамма-випромінювання, нейтрони, α - та β -частинки [60].

Комбіновані сцинтилятори можна умовно поділити на такі основні категорії:

1) гібридні сцинтилятори: поєднання двох або більше активних середовищ, наприклад, органічного і неорганічного сцинтилятора, для оптимізації різних властивостей [57]; 2) сцинтиляційні композиційні матеріали: матриця (зазвичай полімерна) із вкрапленнями частинок сцинтиляційного матеріалу [61]-[62]; 3) сенсорно-інтегровані сцинтилятори: сцинтилятори, безпосередньо з'єднані або інтегровані з фоточутливими елементами (наприклад, SiPM) [57], [61]; 4) сцинтилятори з перетворювачами нейтронів: додавання речовин з високим перерізом захоплення нейтронів (наприклад, ^6Li , ^{10}B) у структуру сцинтилятора для реєстрації нейтронного випромінювання [60]; 5) гетерогенні (sampling, пошарові) складаються з різних функціональних шарів: сцинтиляційних, світлопровідних, світловідбиваючих або абсорбційних. Найчастіше використовуються для калориметрів.

Калориметри широко використовуються у ФВЕ для ідентифікації частинок, визначення їх енергії та положення. Гетерогенні калориметри є одним з найпоширеніших у сучасних експериментах. Вони складаються з шарів пасивних абсорберів (наприклад, свинцю, вольфраму, міді), які чергуються з активними сцинтиляційними або іонізаційними шарами, що дозволяють реєструвати енергію частинок за рахунок вибірки частини вторинної зливи [51], [63].

Залежно від типу частинок, що реєструються, калориметри поділяються на електромагнітні та адронні. Відповідно і зливи від частинок поділяються на електромагнітні (зароджуються від електронів, позитронів та гама-квантів) та адронні (від протонів, нейтронів, мезонів). За конструктивними особливостями розрізняють калориметри гомогенні та гетерогенні [64]. Гомогенні калориметри

– це монолітний об’єм сцинтиляційного матеріалу, який одночасно служить для поглинання, розвитку зливу і детектування сигналу. Зазвичай гомогенні калориметри використовують як електромагнітні, оскільки електромагнітні зливи коротші та набагато простіші, ніж адронні.

Гетерогенні калориметри використовують як адронні. В них функції поглинання та детектування розділені. Це дозволяє оптимально вибрати поглинач (абсорбер). Більшість гетерогенних калориметрів мають структуру сендвічів – шари поглинача чергуються з шарами детектора. Між сцинтилятором і поглиначем розміщується відбиваючий шар, який покращує збирання сигналу, ефективно утримуючи світло в сцинтиляторі, доки воно не транспортується до фотонного детектора через традиційні волокна зі зміною довжини хвилі (WLS), які пронизують весь калориметр (схематично зображено на рис. 1.3.). Роздільне зчитування сигналів з окремих сцинтиляційних шарів забезпечує просторову роздільну здатність. Як детектуючі шари в гетерогенних калориметрах найчастіше використовуються органічні сцинтилятори, які формуються у вигляді волокон або пластин. Переваги таких детекторів: відносна дешевизна, простота сегментації для просторового розділення, прийнятні часові характеристики та світловий вихід. З недоліків: висока складність виробництва. Одним із можливих рішень при створенні таких детекторів може стати використання адитивних технологій, які розглядаються в даній роботі.

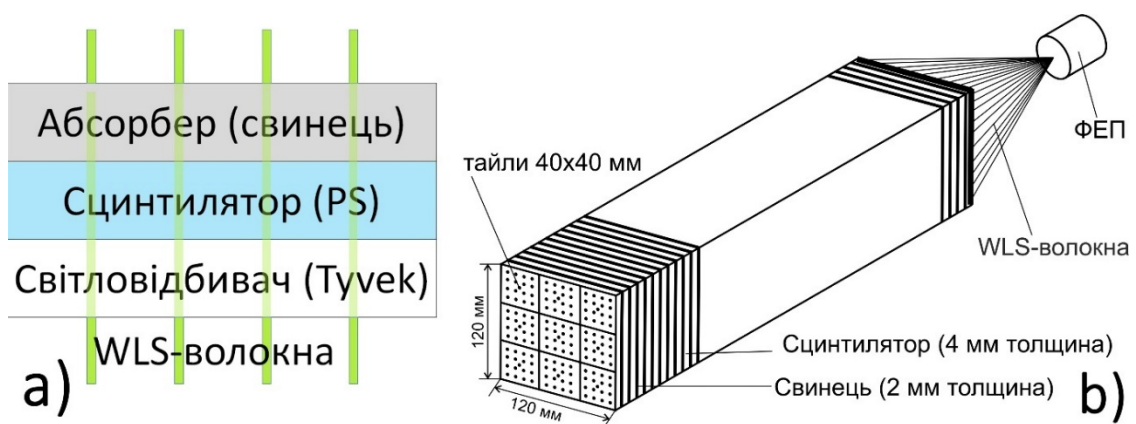


Рисунок 1.3. Схематичне зображення типу «Шашлик»: а) фрагмент детектору; б) загальна конфігурація детектору.

Гетерогенні калориметри побудовані за принципом періодичної структури:

- використання пасивного абсорбера спричиняє розвиток електромагнітної або адронної зливи;
- активний шар (сцинтилятор, газова камера, кремнієвий сенсор) реагує на частини зливи;
- загальна енергія визначається за інтенсивністю сигналу від активних шарів.

Принцип їх роботи базується на повному поглинанні у шарі речовини енергії як первинної частинки, так і всіх частинок, що утворюються при її взаємодії з речовиною [65]. Калориметри призначені переважно для вимірювання повної енергії високоенергетичних частинок (як заряджених, так і нейтральних). При взаємодії з матеріалом калориметра частинка ініціює розвиток зливи вторинних частинок, передаючи їм свою енергію. Злива повністю поглинається об'ємом калориметра, а виділена енергія точно вимірюється шляхом збору сигналу від досліджуваної частинки.

Такий підхід дозволяє ефективно працювати з частинками високих енергій, виготовляти детектори великих розмірів за відносно помірну вартість; використовувати композиційні технології для досягнення необхідної точності [66]-[67].

Гетерогенні калориметри можна адаптувати до конкретних вимог шляхом вибору детектуючих і поглинаючих шарів з точки зору як матеріалу, так і геометричного дизайну, вони можуть бути компактними з вибором поглинаючих матеріалів високої густини, можна досягти як поперечної, так і поздовжньої сегментації. Крім того, гетерогенні калориметри є економічно ефективнішими у порівнянні з однорідними.

Хоча гетерогенні калориметри використовуються вже кілька десятиліть, технології їх отримання продовжують розвиватися. Зокрема, їх енергетичну роздільну здатність можна покращити шляхом використання більш тонких шарів і зменшення вибірки за рахунок збільшення кількості детектуючих шарів

[66], [68]. Світловий вихід та швидкодію можна покращити завдяки використанню сучасних матеріалів, включаючи композиційні сцинтилятори.

1.6. Детектування нейтронів

Реєстрація нейтронів і розробка нейтронних детекторів є однією з ключових задач експериментальної ядерної фізики, ядерної енергетики, медицини та радіаційного контролю. Нейтронні детектори застосовуються як в наукових цілях, так і мають широке практичне використання. Наприклад, детектори теплових нейтронів задіяні у радіаційних портальних моніторах [69]-[71], атомній енергетиці [72], нейтронній радіографії [73] тощо, для діагностики та лікування онкологічних захворювань [74], в нейтронних геофізичних дослідженнях (нейтронний каротаж), неруйнівному контролі матеріалів та ін.

Завдяки нейтральному електричному заряду, нейтрони не взаємодіють безпосередньо з електронними оболонками атомів, що ускладнює їх виявлення і потребує використання спеціальних методів та детекторів. У нейтронних детекторах використовують різні види взаємодій нейтронів з ядрами радіатора: пружне розсіювання нейтронів, ядерні реакції захоплення нейтрону і поділу важких ядер [75].

Серед найпоширеніших традиційних технологій реєстрації нейтронів — газові пропорційні детектори з трифторидом бору (BF_3) та з ^3He , сцинтиляційні детектори, а також трекові й напівпровідникові системи.

У зв'язку з відомими проблемами використання традиційних газорозрядних детекторів (дефіцит та висока вартість гелію-3, ^3He , висока токсичність BF_3) актуальною стає розробка альтернативних технологій виготовлення твердотільних сцинтиляційних детекторів теплових нейтронів [76]. Наприклад, річне виробництво ^3He складає 10-20 тис. л при потребі 40-70 тис. л [70]. Такий дефіцит обумовлює необхідність впровадження альтернативних детекторів теплових нейтронів, зокрема твердотілих сцинтиляційних детекторів. Тому розробка нових ефективних та економічно

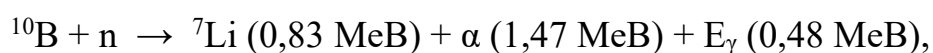
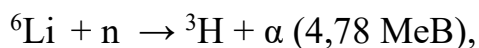
доцільних нейтронних детекторів є одним із ключових завдань сучасного матеріалознавства у сфері радіаційного детектування. Зазвичай такі детектори містять нейтронні конвертери - ізотопи, здатні до ефективного поглинання нейтронів з наступною емісією α -частинок, які, у свою чергу, взаємодіють зі сцинтилятором (наприклад ZnS:Ag), а отримані світлові сигнали фіксуються за допомогою ФЕП.

Одними з найперспективніших серед досліджуваних засобів реєстрації теплових нейтронів є сцинтиляційні елементи, що складаються з суміші порошку сульфїду цинку, активованого сріблом (ZnS:Ag), та нейтронного конвертера, рівномірно розподіленого в оптично прозорій полімерній матриці, зокрема на основі поліметилметакрилату, полістиролу або епоксидних смол [77]-[80].

Хоча сцинтиляційний матеріал у вигляді полімерної плівки, що містить суміш ZnS:Ag та конвертера теплових нейтронів, відомий більше 65-ти років [81], розробка таких детекторів наразі залишається актуальною для заміни ^3He лічильників [70], [82]. Серед найпоширеніших нейтронних конвертерів особливу увагу приділяють ізотопам літію (^6Li) та бору (^{10}B), що обумовлено їх великим перерізом захвату нейтронів (942 барн та 3837 барн відповідно) [83]-[84]

Сцинтиляційні матеріали на базі ZnS:Ag/ ^6Li та ZnS:Ag/ ^{10}B демонструють порівнянну з газорозрядними детекторами вибірковість щодо виявлення теплових нейтронів і можуть ефективно застосовуватися для реєстрації слабких нейтронних потоків [85]-[86]. До того ж, вони характеризуються високою швидкодїєю та суттєво нижчою собівартістю порівняно з газорозрядними аналогами [87]-[88].

Принцип роботи сцинтиляторів ZnS:Ag/ ^6Li та ZnS:Ag/ ^{10}B базується на взаємодії нейтронів з ядрами атомів ^6Li та ^{10}B . В результаті цих взаємодій відбувається розпад ядра з випромінюванням α -частинок:



які взаємодіють зі сцинтилятором ZnS:Ag, а сигнал від цієї взаємодії далі реєструється ФЕП.

У зв'язку з вищою повною енергією α -частинок, які утворюються внаслідок реакції захоплення нейтронів, зазвичай перевага надається сполукам, збагаченим ${}^6\text{Li}$. Водночас ізоотоп ${}^{10}\text{B}$ має низку важливих переваг: зокрема, його перетин захоплення теплових нейтронів майже в чотири рази перевищує аналогічний показник для ${}^6\text{Li}$. Крім того, природний вміст ${}^{10}\text{B}$ у борі становить близько 20 %, що майже втричі перевищує частку ${}^6\text{Li}$ у природному літії (приблизно 7,5 %). Таким чином, використання літієвих сполук у ролі ефективного нейтронного перетворювача потребує суттєвого ізоотопного збагачення, тоді як бор може бути застосований без збагачення. До того ж бор відрізняється більшою кількістю негігроскопічних хімічно стійких сполук, що спрощує виготовлення сцинтиляційних елементів. Наведені фактори обумовлюють наш вибір на користь бору.

Оскільки отримати об'ємні кристали ZnS:Ag не вдається, то сцинтиляційний матеріал виготовляється у вигляді композиційних матеріалів та сумішей, які представляють собою дрібні гранули ZnS:Ag у полімерній матриці. Такі суміші мають великий коефіцієнт екстинкції, внаслідок чого вони є практично непрозорими. Традиційним способом подолання цього недоліку є використання конструкцій, в яких транспорт сцинтиляційного сигналу до фотоприймача здійснюється через світловод. На практиці цей принцип реалізується у таких конструкціях: детектори у вигляді несцинтилюючих волокон, що мають сцинтиляційне покриття [82], кільцевих детекторів [89] та більш поширених багат шарових детекторів, в яких сцинтиляційні шари чергуються з шарами світловода. У залежності від умов застосування виготовляють детектори з різною кількістю шарів сцинтилятора та світловода [42], [90]-[91].

Геометричні параметри сцинтиляційних елементів визначаються їх конкретним призначенням та умовами експлуатації. Можна сформулювати такі загальні принципи щодо взаємозв'язку геометричних та функціональних

параметрів. Зменшення товщини сцинтиляційного шару дозволяє зменшити чутливість до гамма-випромінювання. Збільшення кількості сцинтиляційних шарів дозволяє досягти вищих значень ефективності реєстрації нейтронів. Зменшення товщини світловода дозволяє отримувати більш компактні сцинтиляційні елементи. Так, наприклад, сцинтиляційний елемент для реєстрації теплових нейтронів [90] має 3 шари світлопровідного матеріалу товщиною 3 мм та 4 сцинтиляційних шари товщиною 0,2 мм. А сцинтиляційний елемент для реєстрації теплових нейтронів [42] має 4 шари світлопровідного матеріалу товщиною 3 мм та 5 сцинтиляційних шарів товщиною 0,2 мм.

В розд. 5 буде розглянуто методи розробки матеріалів та технології 3D-друку для створення пошарового комбінованого детектору для реєстрації теплових нейтронів.

1.7. Сучасний стан 3D-друку композиційними матеріалами

Адитивні технології принципово відрізняються від традиційних методів субстрактивного виробництва в тому сенсі, що вони використовують інший принцип для матеріалізації. Адитивні технології базуються на пошаровому додаванні матеріалу для формування об'єкта відповідно до цифрової 3D-моделі. Фізично це процес послідовного нарощування об'єму. Навпаки, субстрактивні технології ґрунтуються на видаленні надлишкового матеріалу з заготовки до отримання потрібної форми шляхом механічної, термічної або хімічної обробки.

Відповідно до визначення ASTM і Комітету зі міжнародної стандартизації ISO/TC 261, адитивне виробництво - це набір технологій, здатних з'єднувати матеріали для створення повної збірки з даних 3D-моделі, розроблених за допомогою певних програмних засобів, зазвичай шар за шаром, на відміну від субтрактивних методів виробництва [92].

1.7.1. Переважні характеристики технологій 3D-друку в галузі матеріалознавства

Сучасний розвиток 3D-друку відкриває нові можливості у сфері матеріалознавства. Використання в адитивних технологіях матеріалів з

заданими наперед експлуатаційними характеристиками забезпечує розширення дослідницьких та технологічних можливостей у сферах науки та промислового виробництва. Перспективи всебічного використання 3D-друку в усіх галузях, зокрема у матеріалознавстві, обумовлені перевагами адитивних технологій відносно традиційних методів виробництва [93]:

- **гнучкість у створенні складних структур.** 3D-друк дає змогу виготовляти об'єкти з будь-якою складною геометрією, що неможливо або економічно недоцільно реалізувати традиційними методами. Це відкриває нові перспективи для розробки інноваційних матеріалів, таких як пористі, композиційні чи багат шарові. Такі технології дозволяють безперервно створювати об'єкти різноманітних форм та складності структури, минаючи проміжні етапи підготовки та виробництва.

- **оптимізація шляхів використання матеріалів.** Адитивне виробництво мінімізує відходи сировини, оскільки матеріал використовується лише в об'ємі та кількості, необхідних для створення об'єкту, що створюється. Це особливо актуально для високовартісних компонентів, з якими часто працює сцинтиляційне приладобудування.

- **економія часу та ресурсів.** Завдяки використанню 3D-друку зменшується необхідність у складних виробничих процесах, таких як лиття, зварювання, деталізоване формування чи механічна обробка. Повна автоматизація та уникання багатостадійності виробництва дозволяє скоротити час, вартість та трудомісткість розробки нових виробничих циклів та кінцевих елементів.

- **можливість використання широкого спектру матеріалів.** Сучасні технології 3D-друку працюють з металевими, полімерними, композиційними та керамічними матеріалами, забезпечуючи створення структур з наперед заданими унікальними механічними властивостями (наприклад, підвищена міцність, або термостійкість) та функціональними характеристиками. Так, в цій роботі продемонстровано практичну можливість

використання адитивних технологій для створення об'єктів з матеріалів, які мають різні сцинтиляційні, абсорбційні та оптичні властивості.

– **екологічність.** Завдяки зменшенню відходів та можливості переробки матеріалів 3D-друк сприяє екологічно чистому виробництву. Можливість використання в адитивних технологіях залишків від традиційних виробництв та порошкоподібних матеріалів значно сприяє зусиллям, що направлені на збереження навколишнього середовища та екологічної гігієни.

1.7.2. Технології 3D-друку

3D-друк дозволяє створювати складні об'єкти з високою точністю, мінімізуючи витрати ресурсів та скорочуючи час виготовлення виробів. Сучасні дослідження у сфері 3D-друку спрямовані на розробку нових матеріалів [94], підвищення швидкості друку, покращення механічних властивостей надрукованих об'єктів та інтеграцію технології у масове виробництво. 3D-друку має перспективу стати одним з основних методів виробництва у багатьох галузях, що веде до радикальних змін у традиційних виробничих процесах [95].

Особливу увагу заслуговує застосування 3D-друку для створення сцинтиляторів, де він може використовуватись як для виготовлення дослідницьких прототипів різноманітної геометрії, так і для масового економічно ефективного виробництва.

Існує кілька основних методів 3D-друку, які відрізняються принципом формування шарів, матеріалами та сферами застосування [96]-[97].

1. Екструзійні методи

1.1. Fused Deposition Modeling (FDM) / (FFF). Принцип роботи: пошарове наплавлення термопластичного матеріалу (PLA, ABS, PS, PETG, PMMA та інші) за допомогою нагрівної екструзійної головки. Найбільш поширений метод завдяки простоті обладнання, доступності і низької вартості. Має обмежену деталізацію через товщину нитки екструзії.

1.2. Direct Ink Writing (DIW), Robocasting. Пневматична система екструзії в'язких матеріалів (полімери, пасти, гелі, смоли біогелі) через сопло.

Використовується у біодруці, електроніці та медицині. Вироби мають високу точність, але обмежену механічну міцність, потребують термічної обробки.

2. Фотополімерні методи

2.1. Stereolithography (SLA). Затвердіння фотополімерних матеріалів під впливом лазера (зазвичай УФ). Має широке застосування завдяки високій точності і якості поверхні, однак зазвичай присутня крихкість матеріалу.

2.2. Digital Light Processing (DLP). Фотополімер перетворюється на тверду форму під впливом видимого світла, причому засвічується відразу весь шар, аналогічно роботі проектора. Має набагато вищу швидкість друку порівняно з SLA, високу деталізацію, але можливі залишкові сліди від піксельної структури. Потребує постобробки.

2.3. Liquid Crystal Display (LCD) / MSLA. Затвердіння фотополімеру за допомогою рідкокристалічного дисплею з УФ-підсвічуванням. Дозволяє швидко створювати прототипи та друкувати вироби з високою роздільною здатністю, але обмежений ресурс РК-матриці.

3. Порошкові методи

3.1. Selective Laser Sintering (SLS). Спікання порошкових частинок (зазвичай поліамідів) лазерним променем. Економний метод при витраті матеріалів завдяки відсутності потреби в підтримках при друці, оскільки порошок сам виконує їх функції. Однак, дороговартісне обладнання та матеріали. Висока механічна міцність виробів.

3.2. Selective Laser Melting (SLM) / (DMLS). Плавлення металевого порошку потужним лазером. Дозволяє створювати деталі з титану, алюмінію, сталі та інших металів. Відрізняється можливістю створення високоміцних виробів, хоча й має високу вартість і складність обслуговування обладнання.

3.3. Binder Jetting (BJ, PBIH). Пошарове склеювання порошкового матеріалу (метал, кераміка, пісок, гіпс та інші) рідким зв'язуючим агентом. Висока швидкість друку при економії матеріалів завдяки відсутності потреби в підтримках при друці. При цьому є потреба у постобробці (спікання, інфільтрація). Відносно низька механічна міцність.

4. Методи на основі спрямованої енергії (DED)

4.1. Direct Energy Deposition (DED) / Laser Metal Deposition (LMD).

Наплавлення металевих порошків або дротів під впливом лазера, електронного променя або дугового розряду. Використовується у авіаційній та машинобудівній галузях. Дозволяє ремонтувати металеві вироби. Висока міцність виробів, але низька точність.

5. Матеріалоосаджувальні методи

5.1. Material Jetting (MJ) / PolyJet. Напилення фотополімеру пошарово з подальшим УФ-затвердінням. Має високу точність і можливість комбінування різних матеріалів. Проте, вироби мають крихку структуру та високу вартість матеріалів.

Як видно з різноманітності методів адитивних технологій і їх характеристик, 3D друк дозволяє швидко створювати прототипи детекторів складної геометрії для промислових, медичних, наукових, освітніх цілей та друкувати комбіновані сцинтилятори з унікальними ефектами.

1.7.3. 3D-друк пластмасових сцинтиляторів

В сучасному матеріалознавстві використання фотополімерних і термопластичних матеріалів, що мають сцинтиляційні властивості, дозволяє виготовляти детектори складної геометрії без традиційних обмежень лиття або механічної обробки. Роботи в цьому напрямку ведуться вже більше десяти років.

У роботі [98] автори показали можливість застосування 3D-друку методом DLP для створення сцинтиляційних детекторів із композицій на основі акрилового мономера з добавками PPO, POPOP та нафталіну; отримано $RLO \approx 30\%$ відносно EJ-204. Подальші дослідження [99]-[103] дали можливість вдосконалити склад фотополімерних смол (зокрема з використанням домішки ADS086BE, фотоініціаторів TPO, BAPO тощо), досягнувши RLO до 67 % відносно BC-408 та задовільних показників прозорості й часу загасання ($\approx 2,5$ нс).

У роботах [102]–[103] надруковані зразки ($30 \times 30 \times 10$ мм) показали енергетичну роздільну здатність 13,2 % і ефективність детектування 6,8 % для γ -випромінювання ^{137}Cs . У [82] досліджено вплив обробки поверхні та типу відбивача (PTFE, ESR) на світловий вихід, який становив (43–49) % відносно RP-408. Автори відзначили нестабільність композицій на основі 1-метилнафталіну через його леткість і неповну полімеризацію.

Дослідження застосування 3D-друку у виготовленні ПС переважно зосереджені на технології DLP, що потребує розробки нових фотополімерних композицій. У роботах [98]–[104] створено ПС на основі акрилових мономерів з добавками PPO, POPOP, нафталіну, ADS086BE та фотоініціаторів (TPO, BAPO). Зразки демонструють відносний світловий вихід (RLO) у межах (30–67) % порівняно з комерційними аналогами (EJ-204, BC-408), задовільну прозорість та час загасання близько 2,5 нс.

В роботі [104] для зразків, отриманих за технологією DLP, було досліджено вплив поверхневої обробки, типу відбивачів і складу смол на оптичні властивості ПС, виявлено проблеми з летючістю розчинників і неповною полімеризацією, що знижує стабільність матеріалів.

В роботі [105] показано можливість виготовлення ПС-дозиметрів об'ємом 1 см^3 за технологією FDM із використанням сцинтиляційного волокна BCF-10. Отримані зразки були непрозорими, що обмежує застосування цієї технології для великих об'ємів.

В роботі [106] визначено оптимальний склад сцинтиляційного філаменту для FDM 3D-друку, який містить: 2 мас. % p-TP, 0,05 мас. % POPOP, 5 мас. % дифенілу, 0,2 мас. % діоктилфталату та гранули оптично прозорого полістиролу. Показано можливість отримання прозорих зразків сцинтиляторів на основі PS методом FDM 3D-друку з технічною довжиною ослаблення до 20 см та сцинтиляційними характеристиками на рівні еталонних зразків, отриманих методами полімеризації у масі, екструзії та лиття під тиском при розмірі зразків ($10 \times 10 \times 10$) мм.

В розд. 4 буде розглянуто процес спільного 3D-друку сцинтиляційним пластмасовим філаментом разом із абсорбером для створення елементів пошарового детектору типу «Шашлик».

1.7.4. Друк композиційних сцинтиляторів

Досвід сучасних досліджень лише починає напрацювання в області використання адитивних технологій в області створення сцинтиляційних детекторів. Ще більш вужчим є напрямок використання в цій галузі композиційних матеріалів. Практично всі роботи з 3D-друку композиційними сцинтиляторами зосереджені навколо технології стереолітографії.

У роботі [107] отримано недорогі нейтрончутливі сцинтиляційні детектори за допомогою адитивного виробництва методами стереолітографії (SLA). Матеріал для друку виготовляється шляхом змішування порошку BN/ZnS із стандартною УФ-смолою для стереолітографії. Ця суміш використовується для друку детекторів нейтронів малої площі з масивів конусів які можна з'єднати з ФЕП (рис. 1.4).

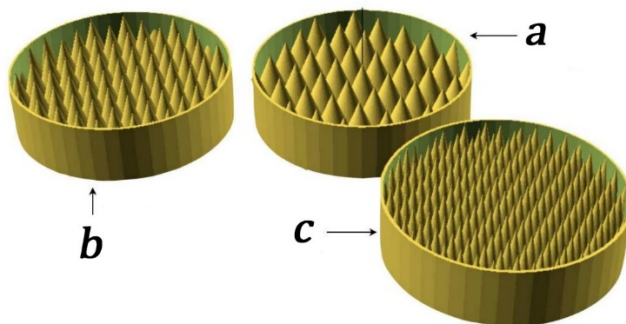


Рисунок 1.4. Різні геометрії конусних детекторів: а) великі конуси, б) середні конуси, с) малі конуси [107]

Вузькі конічні структури з однаковою висотою використані для збільшення загальної чутливої площі детектора нейтронів. Щоб дослідити вплив, який це може мати на силу розрізнення, досліджувалися три альтернативні конічні геометрії. Розглядалися конічні радіуси 2 мм (малий), 3 мм (середній) і 4 мм (великий). Ця розробка 3D-друкованих структур дозволяє досліджувати

альтернативні шляхи друку оптимізованих структур. Підтверджена можливість виробництва нових детекторів нейтронів за допомогою адитивного виробництва шляхом змішування твердих порошків та їх сумішей (на прикладі BN/ZnS) з комерційно доступною УФ-смолою. Це дає змогу створювати складні структури, які можна використовувати для оптимізації чутливості детектора. Створені на замовлення 3D-принтери можуть розширити використання 3D-технологій, використовуючи змішування смоли на місці для виготовлення складних структур із різними рівнями сцинтиляційного легування в частині. Автори вказують на те, що збільшення загальної площі поверхні у друкованій матриці не забезпечує істотного покращення розрізнення форми імпульсу.

Досліджено отримання адитивними методами 3D-друку керамічних сітчастих об'єктів з композиційних матеріалів на основі порошків сцинтиляційних кристалів YAG, YAG:Ce, GAGG, GAGG:Ce і GAGG:Tb [108]. Розглянуто вплив режимів друку та люмінесцентних властивостей допуючих порошків на якість друкованих елементів. Вироби з субміліметровими елементами були отримані за технологією друку з подальшим спіканням. У цій роботі використовувалися дві основні 3D-моделі. Перша модель являла собою тонкостінну трубку з отворами близько 400 мкм (рис. 1.5, а). Розміри становили $(3,8 \times 3,8 \times 6,0)$ мм. Друга модель являла тіло сітчастої форми розміром $(12,25 \times 13,00 \times 1,0)$ мм (рис. 1.5, b). Розміри шарів, що досліджувались – від 25 мкм до 100 мкм.

Надруковані зразки показали, що люмінесцентні властивості вихідних порошків, а саме: перекривання смуги збудження фотолюмінесценції зі світлом 3D-принтера джерело випромінювання, є шкідливим фактором у динаміці твердіння, що обмежує доступні режими друку.

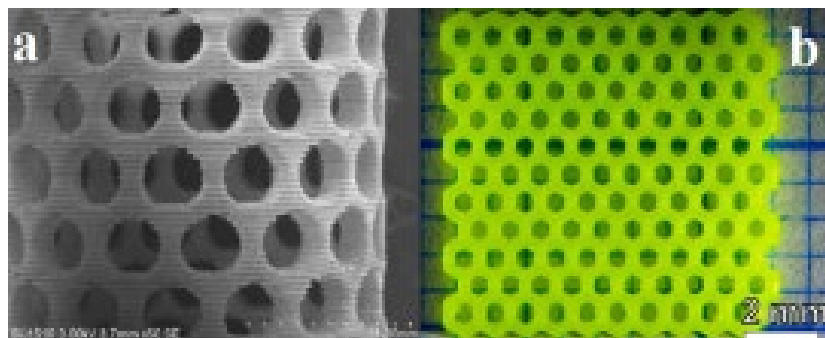


Рисунок 1.5. Спечена кераміка з порошку GAGG:Ce, виготовлена методом DLP шаром 50 мкм [108]

Таким чином, порівняно з GAGG:Ce більш товсті шари YAG:Ce з еквівалентною концентрацією допantu можуть бути надруковані. Щоб знайти спектр доступних параметрів друку для отримання люмінесцентної кераміки за допомогою DLP, слід вибрати або принтер з відповідним джерелом світла, яке не перекриває смуги поглинання порошку, або порошки з нерозвиненими люмінесцентними властивостями.

У роботі [109] розглянуто використання адитивного метода виробництва – цифрового світлового друку (DLP), у виготовленні плівок композиційних пластикових сцинтиляторів, допованих CsI:Tl. Виготовлені за вказаним методом, плівки $\varnothing$ 25,4 мм і товщиною 100 мкм і 200 мкм перевіряються на кількість γ -фотонів під α - та γ -випромінюванням, встановлюється діапазон гальмівної сили плівок, проводяться дослідження щодо їх придатності для застосування в рентгенівських зображеннях, проявивши просторову роздільну здатність.

Результати роботи демонструють значний потенціал для оптимізації виробництва сцинтиляторів, призначених для рентгенівських зображень Завдяки використанню 3D-друку. Цей підхід пропонує рентабельний і економічний метод виробництва тонкошарових сцинтиляторів із покращеною гнучкістю та можливостями налаштування порівняно зі звичайними традиційними методами.

1.7.5. Філаменти для FDM 3D-друку

За 35 років, які технологія FDM 3D-друку присутня на ринку адитивних методів, побудови об'єктів, в якості матеріалів для створення філаментів використовують дуже різноманітні термопластичні пластмаси. Від хімічного складу та експлуатаційних характеристик філаментів залежать механічні властивості виробів, точність друку, довговічність та сфери застосування.

Філаменти для FDM умовно поділяють на три основні групи [110]:

1) базові традиційні полімери – найбільш доступні та прості у використанні (PLA, ABS, PETG, PC); 2) інженерні матеріали - мають підвищені механічні, термічні або хімічні властивості (нейлон, PEEK, PEI, PSU, PPSU); 3) функціональні композиційні матеріали - модифіковані полімери з добавками (вуглецеве волокно, кераміка, метал, деревина, порошки кристалів [111]), що забезпечують особливі властивості.

Порівняння основних фізико-механічних та експлуатаційних характеристик матеріалів, що широко використовуються для виготовлення філаментів для 3D-друку, представлено в табл. 1.2 ([110]-[111]).

Сучасні дослідження в галузі створення нових філаментів спрямовані на покращення механічних та експлуатаційних характеристик, підвищення стійкості до зовнішніх впливів, а також на розробку екологічних рішень. Подальший розвиток цієї галузі пов'язаний з інтеграцією композиційних і розумних матеріалів, що відкриє нові перспективи для промислового застосування FDM-технологій.

В даній роботі наведені дослідження в сфері розробки філаментів із заданим набором властивостей в області сцинтиляційного детектування та застосовування технології FDM для створення відповідних детекторів іонізуючого випромінювання.

Ми постійно будемо звертатись до різних термопластичних пластмас та їх характеристик, як полімерних оптичних сполучників композиційних матеріалів, так і основ сцинтиляційних філаментів.

Таблиця 1.2. Характеристики термопластичних пластмас, які використовуються для філаментів для FDM 3D-друку

Фізико-механічні та експлуатаційні характеристики	Матеріали, що використовують для виготовлення філаментів для 3D-друку												
	ABS	Flexible[61]	PLA	HIPS	PETG	Nylon	PVA	ASA	PC	PP	Carbon Filled	Metal Filled	Wood Filled
Межа міцності, Мра	40	26 - 43	65	32	53	40 - 85	78	55	72	32	45 - 48	20 - 30	46
Жорсткість	5/ 10	1/ 10	7.5/ 10	10/ 10	5/ 10	5/ 10	3/ 10	5/ 10	6/ 10	4/ 10	10/ 10	10/ 10	8/ 10
Довговічність	8/ 10	9/ 10	4/ 10	7/ 10	8/ 10	10/ 10	7/ 10	10/ 10	10/ 10	9/ 10	3/ 10	4/ 10	3/ 10
Робоча температура, °C	98	60 - 74	52	100	73	80 - 95	75	95	121	100	52	52	52
Теплове розширення, $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$	90	157	68	80	60	95	85	98	69	150	57.5	33.75	30.5
Густина, g/cm ³	1.04	1.19 - 1.23	1.24	1.03 - 1.04	1.23	1.06 - 1.14	1.23	1.07	1.2	0.9	1.3	2 - 4	1.15 - 1.25
Ціна (за кг), \$	10 - 40	30 - 70	10 - 40	24 - 32	20 - 60	25 - 65	40 - 110	38 - 40	40 - 75	60 - 120	30 - 80	50 - 120	25 - 55
Друкованість	8/ 10	6/ 10	9/ 10	6/ 10	9/ 10	8/ 10	5/ 10	7/ 10	6/ 10	4/ 10	8/ 10	7/ 10	8/ 10
Температура екструдера, °C	220 - 250	225 - 245	190 - 220	230 - 245	230 - 250	220 - 270	185 - 200	235 - 255	260 - 310	220 - 250	200 - 230	190 - 220	190 - 220
Температура платформи, °C	95 - 110	45 - 60	45 - 60	100 - 115	75 - 90	70 - 90	45 - 60	90 - 110	80 - 120	85 - 100	45 - 60	45 - 60	45 - 60
Гнучка		+				+	+			+			
Еластична		+											
Ударостійка	+			+		+		+	+				
М'яка		+					+			+			
Композиційна											+	+	+
Стійка до УФ								+					
Водостійка					+					+			
Розчинна				+			+						
Термостійка	+			+		+		+	+	+			
Хімічно стійка					+								
Стійка до втоми		+			+	+	+		+	+			

1.7.6. Друк металами

3D-друк металами — це сучасна та швидкозростаюча галузь адитивних технологій, яка забезпечує виготовлення складних металевих виробів високої густини протягом короткого часу з високою точністю без традиційних обмежень обробки.

Процеси адитивного створення металевих виробів можна загалом розділити на дві основні групи: технології на основі порошкового шару плавлення (PBF) та технології на основі спрямованого енергетичного осадження (DED) [112]. Обидві ці технології можна додатково класифікувати залежно від типу використовуваного джерела енергії.

У PBF-технологіях вибірково сплавляються області порошкового шару. Основними процесами технологій на основі PBF є: селективне лазерне спікання/плавлення (SLS/SLM), пряме лазерне спікання металу (DMLS), лазерне фарбування та електронно-променеве плавлення (EBM). Технології SLS/SLM та DMLS використовують металевий порошок та потужний лазер для спікання придатної для використання деталі. За технологією EBM нагрітий порошок металу піддається електронно-променевому плавленню у вакуумі.

У технологіях на основі DED сфокусована теплова енергія використовується для сплавлення матеріалів (у формі порошку або дроту) шляхом плавлення під час їх осадження [113]. Основні методи: лазерне формування сітки (LENS), пряме осадження металу (DMD), електронно-променеве виготовлення вільної форми (EBFFF) та дугове адитивне моделювання (Arc DED). LENS використовує лазер для розплавлення дрібного металевого порошку, що подається через сопло, та пошарового створення об'єкта. DMD використовує лазер для сплавлення або спікання порошку металу, який вприскується в точки, де будується деталь. EBFFF використовує сфокусований електронний промінь у вакуумному середовищі для створення розплавленої ванни на металевій підкладці. Arc DED використовує електричну дугу для плавлення металевого дроту та його шар за шаром нанесення для створення деталі.

Нові процеси адитивного виробництва металів мають багато обмежень та труднощів порівняно з широко вивченими субтрактивними виробничими процесами [114]. Основними з них є висока вартість обладнання і виробництва, високі енергетичні затрати, складні термічні напруження та вплив на мікроструктуру матеріалу.

В даній роботі для створення металевих деталей абсорберу розроблена технологія FDM 3D-друку, адаптована для використання металевого філаменту із низькоплавкого сплаву. Розробка металевих матеріалів для 3D друку методом FDM з розплаву розглядалася в [115]. Також у якості низькотемпературних сплавів використовують подібні склади металевих матеріалів, наприклад, сплав Ліхтенберга [116]. Однак у наведених вище роботах описуються евтектичні сплави з більш високими $t_{пл}$, ніж це вимагається для цілей цієї роботи; а також не проаналізовано параметри, що забезпечують абсорбуючі властивості матеріалу (густина, Z_{eff} , радіаційна довжина). Наші дослідження представлені в розд. 4.

1.8. Висновки до розділу 1

Аналіз літературних джерел показав, що неорганічні сцинтиляційні монокристали (на прикладі CsI:Tl, ZnSe, GAGG:Ce, GOS:Pr тощо) характеризуються високим світловим виходом, густиною та ефективним атомним номером, але їх застосування обмежується високою вартістю, складністю вирощування великих бездефектних кристалів та труднощами формування детекторів складної геометрії.

Пластмасові сцинтилятори відзначаються високою швидкістю, технологічною простотою та можливістю виготовлення детекторів великих розмірів і довільної форми, зокрема із застосуванням адитивних технологій. Проте порівняно низькі світловий вихід, ефективний атомний номер і радіаційна стійкість обмежують можливості їх використання в сучасних задачах. Композиційні сцинтиляційні матеріали, що поєднують полімерну матрицю з гранулами неорганічних сцинтиляторів, є перспективним компромісом між високими сцинтиляційними характеристиками кристалів та технологічною

гнучкістю виробництва полімерів. Застосування композиційних матеріалів дозволить значно зменшити вартість виробництва сцинтиляторів за рахунок збільшення світлового виходу та ефективного атомного номеру по відношенню до пластикових сцинтиляторів завдяки додаванню до складу кристалічних гранул.

Виробництво складних сцинтиляційних елементів за традиційними технологіями є трудомістким, високовартісним, наявність великої кількості відходів виробництва (включаючи непереробні). Рішенням для підвищення економічної ефективності, спрощення технологічного процесу та зростання степені автоматизації виробництва таких сцинтиляторів може бути технологія 3D-друку, яка дозволяє швидко виготовляти сцинтиляційні елементи різної форми та конфігурації. Завдяки зменшенню трудомісткості, зменшенню матеріалоемності та використанню в адитивній технології відходів та залишків виробництва монокристалів досягається економічна ефективність методу виробництва, що пропонується.

На даний час фотополімерні методи (DLP, SLA) та екструзійні методи (FDM, FFF) є найбільш перспективними для виготовлення пластмасових та композиційних сцинтиляторів. При цьому технологія FDM дає можливість створення виробів з різних функціональних матеріалів, різної форми та конфігурації в єдиному технологічному процесі.

Однак, на цей час залишаються недослідженими технологічні питання створення композиційних та комбінованих сцинтиляційних детекторів методами 3D-друку. Зокрема, це стосується тонкошарових сцинтиляторів великої площі поверхні та пошарових (sampling) систем, в яких сцинтиляційні, абсорбційні, світловідбиваючі та світлопровідні шари можуть бути інтегровані в єдину конструкцію).

Таким чином, результати огляду літературних джерел обумовлюють доцільність використання адитивних технологій для створення комбінованих сцинтиляційних детекторів та визначають науково-технічні передумови для

досліджень, спрямованих на розробку функціональних матеріалів і технологій 3D-друку для створення комбінованих детекторів.

Для реалізації цих передумов необхідно:

- розробити склади композиційних сцинтиляційних матеріалів на основі гранул неорганічних сцинтиляторів в оптично-прозорих термопластичних полімерних матрицях, придатних для виготовлення методом FDM 3D-друку сцинтиляторів для реєстрації α -, β -, γ - та нейтронного випромінювань;

- розробити склади абсорбційних матеріалів на основі металевих сплавів і композицій з металевими порошками в термопластичних полімерних матрицях для адитивного формування абсорбційних шарів;

- дослідити вплив теплофізичних характеристик матеріалів і режимів 3D-друку на геометричні та функціональні властивості отриманих сцинтиляційних елементів.

На основі технологій 3D-друку можна створити серійне виробництво багатокомпонентних комбінованих сцинтиляторів безпосередньо на підприємствах, що виготовляють радіаційні прилади. Для України створення нових автоматизованих технологій та виробництв може мати як фінансовий, так і соціальний ефект.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Виготовлення композиційних філаментів

Методика створення композиційного філаменту для FDM-друку спрямована на забезпечення заданих сцинтиляційних та реологічних характеристик друкованих виробів шляхом цілеспрямованого підбору складу та структури композиційного матеріалу. Виготовлення сцинтиляційного філаменту складається з наступної послідовності технологічних операцій: беруть розрахункову масу гранул оптично прозорого полістиролу та просушують 8 годин при температурі 80 °C в вакуумній сушильній шафі, щоб позбавитись надлишкової вологи. Далі просушені гранули засипають у перемішувач, додають 2 % за масою пластифікатору діоктилфталату та перемішують 5 хвилин. Потім додають розрахункову масу неорганічного сцинтиляційного порошку необхідного гранулометричного складу та перемішують ще 20 хвилин. Розрахункова маса підбирається залежно від необхідної концентрації сцинтиляційних гранул в композиційному матеріалі.

Далі готують виробниче обладнання. Для створення філаментів у даній роботі використано лабораторний екструдер Noztek Pro HT [117]. Екструдер філаменту прогрівають упродовж 20 хв за температури 230 °C. Отриману суміш сцинтиляційних та полімерних гранул завантажують в нагрітий екструдер і вмикають шнековий механізм, який проштовхує масу через формуюче сопло. Філамент, що виходить з сопла, охолоджують за допомогою повітряного потоку та витягують за допомогою намотувача філаменту. Регулюючи швидкість намотки, отримують філамент $\varnothing (1,75 \pm 0,05)$ мм. Процес екструзії зображено на рис. 2.1.

Отриманий філамент готовий для 3D-друку сцинтиляційних елементів. Для зберігання філаменту його запаковують в плівку, відкачують з неї повітря та запаюють.



Рисунок 2.1. Процес отримання скінтіляційного філаменту з ZnSe:Al на екструдері Noztek Pro HT

2.2. Виготовлення філаментів металевого сплаву для 3D-друку

Для виготовлення металевого філаменту було досліджено ряд сплавів, що містять (Bi, Pb, Sn, Cd) та підібрано евтектику, що відповідає сукупності параметрів поглинання та фізичних властивостей (52 % вісмуту, 32 % свинцю і 16 % олова), $t_{пл}=98\text{ }^{\circ}\text{C}$, що дозволяє використовувати його у 3D-друці разом з полімерними термопластичними матеріалами в єдиному технологічному процесі.

Зважену кількість металів розплавляють та гомогенізують в керамічному тиглі. Виготовлення філаменту зі сплаву $\varnothing (1,8 \pm 0,05)$ мм для друку на FDM-принтері здійснюють шляхом впорскування розплаву під тиском у трубчасту прес-форму (PTFE трубка). Температуру прес-форми підтримують вище $t_{пл}$ сплаву шляхом утримування прес-форми у киплячій воді під час вприскування розплаву. Після охолодження PTFE трубку з твердим сплавом розрізають вздовж та виймають готовий філамент, поділяючи на відрізки, достатні за об'ємом для друку запланованих шарів абсорберу.

2.3. Процес FDM 3D-друку

Для здійснення тривимірного друку зразків у даній роботі використовують 3D-принтер Creatbot F430 [118] (рис. 2.2), що функціонує за технологією Fused Deposition Modeling (FDM), яка базується на пошаровому наплавленні термопластичного матеріалу за допомогою нагрівної екструзійної головки.

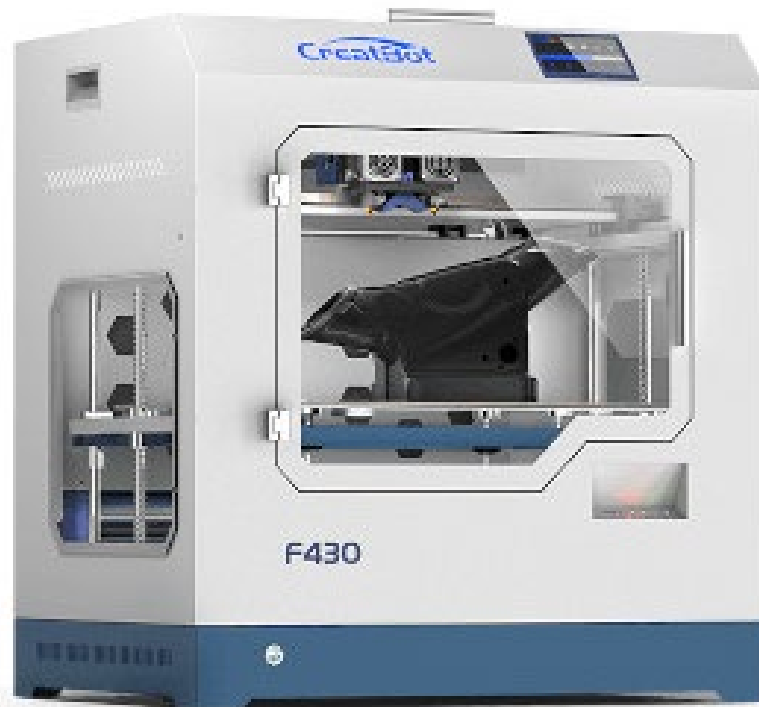


Рисунок 2.2. 3D-принтер Creatbot F430, який використано для друку зразків

Пристрій оснащено двома екструзійними головками (рис. 2.3), які забезпечують можливість виготовлення об'єктів із двох різних матеріалів одночасно. Максимальна робоча температура першої та другої екструзійних головок становить 260 °C та 420 °C відповідно. Для подачі матеріалу застосовують філамент стандартного діаметру.

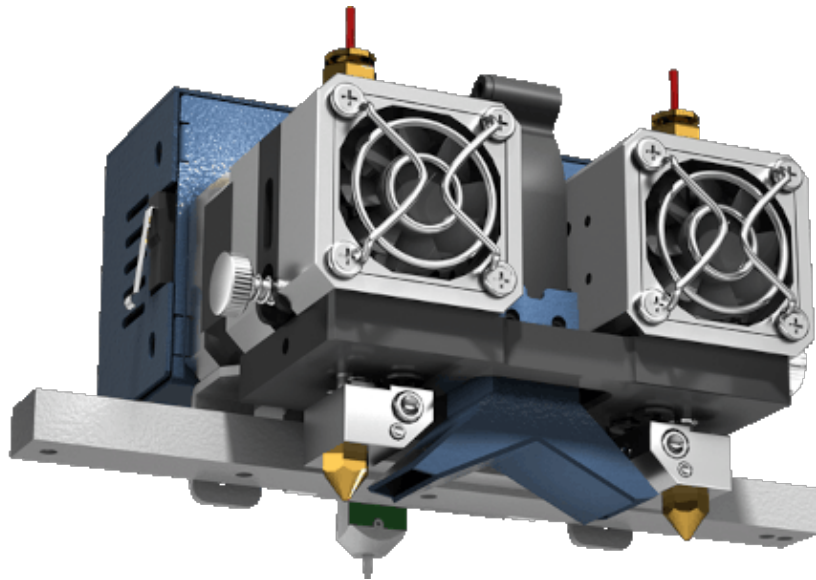


Рисунок 2.3. Екструдер з двома екструзійними головками для 3D-принтеру Creatbot F430

Побудову тривимірних моделей здійснюють із використанням студентської версії програмного забезпечення AutoCAD 2018 компанії Autodesk [119]. Для підготовки моделей до друку застосовують програмне забезпечення типу слайсер – CreateWare версії 6.4.7, розроблене виробником принтера Creatbot [120]. Слайсер – це програмне забезпечення, яке розбиває цифрову 3D-модель на окремі шари та дозволяє задавати всі параметри й налаштувати процес друку. В результаті роботи слайсера формують керуючий файл з розширенням .gcode (містить інструкції, які керують координатами руху друкувальної головки, швидкістю, температурою та іншими параметрами для створення об'єкта), який завантажують до принтера для реалізації процесу друку.

Перед початком друку у принтер завантажують відповідні філаменти, виконують калібрування робочої платформи та позиціонування друкуючих головок відповідно до інструкції з експлуатації. Після проведення підготовчих операцій пристрій переводять у робочий режим, і процес тривимірного друку ініціюється натисканням клавіші «Пуск». Схематично процес друку зображено на рис. 2.4.

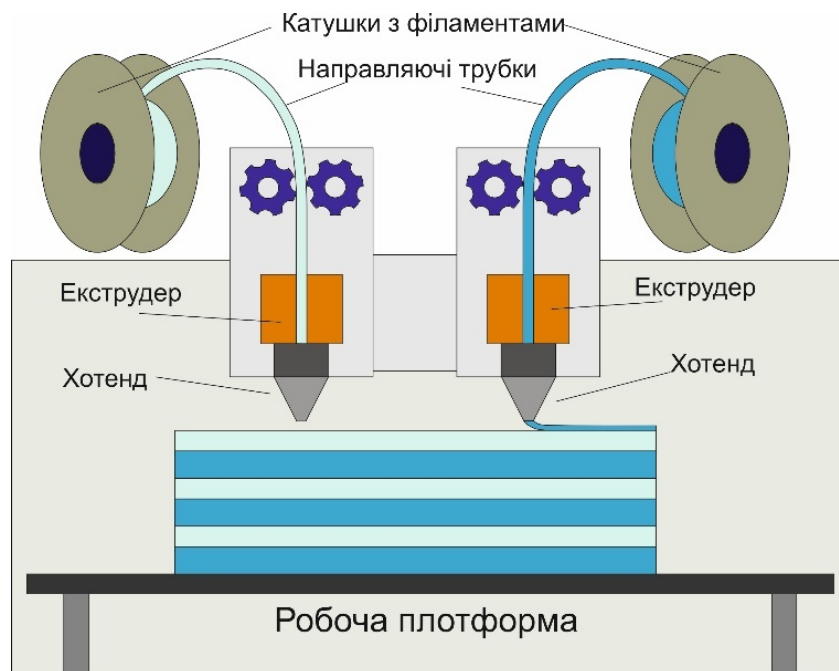


Рисунок 2.4. Схема процесу FDM 3D-друку пошарових зразків.

При цьому, якість деталей, створених 3D-друком за методом FDM, їх структура і властивості залежать від великої кількості параметрів [121], як, наприклад: теплофізичні параметри матеріалів, температури екструдера та столика принтеру, висота шарів, швидкість друку, швидкість руху друкуючої головки, екструзійний множник та ін.

2.4. Методики визначення оптичних та сцинтиляційних властивостей зразків сцинтиляторів

Оптичну прозорість надрукованих зразків та характеристики відбивання досліджують за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-2450 із інтегруючою сферою. Вимірювання проводять в діапазоні довжин хвиль (300-800) нм.

Світловий вихід надрукованих композиційних зразків визначають під впливом збудження α -частинками з джерела Pu-239, β -частинок з джерела Bi-207 та γ -квантів з джерела Cs-137, шляхом безпосереднього розміщення сцинтиляційного зразка на ФЕП 1 дюйм (Hamamatsu R1926A) та 3 дюйма (Hamamatsu R1307), з оптично-прозорим контактним матеріалом (рис. 2.5). Джерело випромінювання розміщують на висоту (10-30) мм від поверхні

зразків, виключаючи доступ зовнішнього світла та проводять заміри. Сигнал від анода ФЕП подається на багатоканальний аналізатор CAEN 5770 [122]. Тривалість експозиції підбирають у залежності від швидкості лічення подій вимірюваним зразком. Відносний світловий вихід визначають за положенням піку амплітудного спектру .

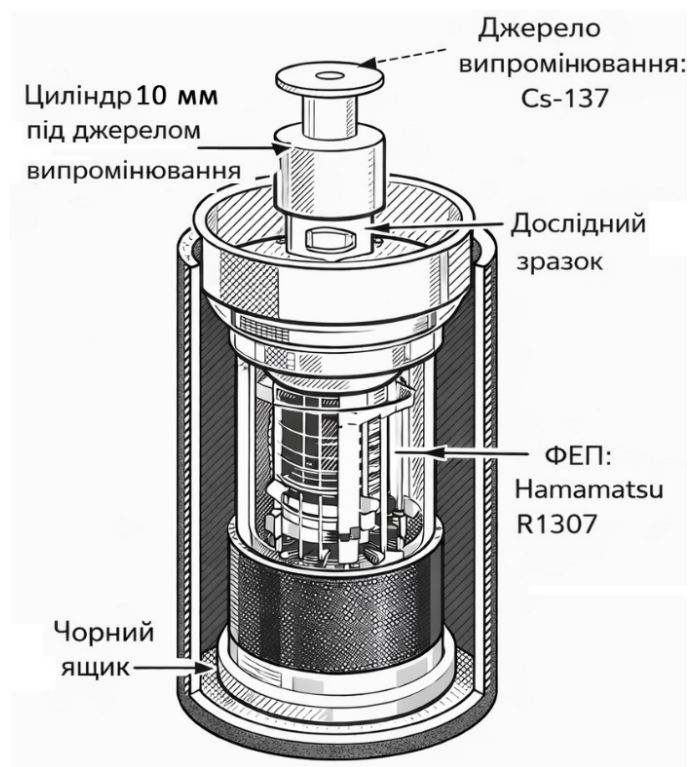


Рисунок 2.5. Збірка обладнання для вимірювання світлового виходу.

Спектр рентгенівської люмінесценції вимірюють в режимі відбиття в умовах стаціонарного рентгенівського збудження, використовуючи на срібному аноді напругу 40 кВ і струм 40 мкА. Розміщення рентгенівської трубки та ФЕП Hamamatsu R1926A – з одного боку від зразків. Розсіювання світла здійснюють монохроматором із дифракційною решіткою з частотою 1200 штрихів/мм.

Спектри люмінесценції та збудження отримують за допомогою комбінованого флуоресцентного спектрометра FLS 920 (Edinburgh Instruments).

Час затухання вимірюють за допомогою комбінованого флуоресцентного спектрометра FLS 920 (Edinburgh Instruments), який оснащений заповненою воднем лампою-спалахом nF 900 нс з тривалістю оптичного імпульсу

(1,0-1,6) нс і частотою повторення імпульсів 40 кГц для корельованих у часі вимірювань підрахунку одиночних фотонів.

Відносний світловий вихід при рентгенівському збудженні 3D-друкованих сцинтиляторів вимірюють на стенді [123] шляхом порівняння світловіддачі різних сцинтиляторів з еталоном. Зразки опромінюють рентгенівським випромінюванням при анодній напрузі джерела 90 кВ. Промінь випромінювання обмежують свинцевим коліматором $\varnothing$ 3 мм. Світловий вихід досліджуваних об'єктів вимірюють відносно еталонного монокристалу ZnSe:Al розміром $(20 \times 20 \times 1)$ мм, крок сканування – (5×5) мм. Для одного вимірювання еталонний зразок і п'ять 3D-друкованих зразків розміщують на стенді. При обраних параметрах сканування на зразках отримують 16 точок вимірювання. Результати записують в умовних одиницях (відліках АЦП). Після усереднення значень для кожного зразка його відносний світловий вихід обчислюють за допомогою пропорційного перетворення.

Просторову роздільну здатність 3D-друкованих сцинтиляторів визначають за допомогою рентгенівської установки [124] з наступними характеристиками:

- джерело рентгенівського випромінювання Isovolt Titan E 160 з W-анодом;
- власна фільтрація (мм) - 0,8 мм Be;
- макс. $U_a = 160$ кВ, $I_a = 10$ мА;
- номінальне значення фокусної плями IEC 336–1,5 (0,4);
- розмір фокусної плями EN 12 543 (мм) – 3(1).

Просторову роздільну здатність визначають на зображеннях, зроблених за допомогою цифрової фотокамери шляхом перевірки кількості розділених пар дротів за допомогою еталонного стандарту EN 462-5 Duplex IQ, що містить 13 пар дротів різного діаметру. Зображення були створені камерою Canon із роздільною здатністю 3264×2448 (8 мегапікселів). Відстань від джерела рентгенівського випромінювання до композиційного сцинтилятора становить 0,5 м. Значення просторового розділення, що можуть бути отримані за

допомогою еталонного зразка EN 462-5 Duplex IQ і розраховані на основі значень діаметрів відповідних дротів, наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Просторове розділення еталонного зразку EN 462-5 Duplex IQ

Номер дроту	Діаметр дроту, мм	Діаметр дроту та відстань між дротами, мм	Просторове розділення, кількість пар ліній/мм
13D	0,050	0,10	10,00
12D	0,065	0,13	7,69
11D	0,080	0,16	6,25
10D	0,10	0,20	5,00
9D	0,13	0,26	3,85
8D	0,16	0,32	3,13
7D	0,20	0,40	2,50
6D	0,25	0,50	2,00
5D	0,32	0,64	1,56
4D	0,40	0,80	1,25
3D	0,50	1,00	1,00
2D	0,63	1,26	0,79
1D	0,80	1,60	0,63

Структуру, будову та морфологію зразків досліджують методом оптичної мікроскопії у прохідному світлі з використанням мікроскопа Axiovert 40 MAT Carl Zeiss.

2.5. Визначення гомогенності складу абсорбційних елементів

В гетерогенних детекторах абсорбційні шари виконують функцію створення зливи вторинних часток при взаємодії частки, що реєструється, з

матеріалом абсорберу. Ініційована злива повністю поглинається в об'ємі калориметра, а вимірювання виділеної енергії формує інформацію про частинки, що досліджується. Виходячи з цього, дуже важливим є рівномірність властивостей матеріалу абсорберу в кожній точці об'єму. Особливої уваги це питання потребує у випадку, коли матеріал абсорберу – сплав кількох елементів.

В даній роботі рівномірність розподілу елементів у шарі абсорберу вимірюють за допомогою мас-спектрометра ICPMS-2030 LF з ESL NWR213 Laser Ablation System [125].

2.6. Отримання нейтрончутливого конвертору дикарба-клого- додекаборан(12) (карборан)

У дволітрову колбу, оснащену мішалкою, зворотним холодильником, термометром, крапельною лійкою і трубкою для підведення інертного газу, заливають 800 мл диметилового ефіру діетиленгліколю (дигліму), висушеного над гідридом кальцію і свіжоперегнаного та 114 г (3 моль) борогідриду натрію. Верхній кінець холодильника закривають газовідвідною трубкою, другий кінець якої поміщений в бензольний розчин піридину або піперидину для уловлювання бороводнів, що виділяються. Установку продувають інертним газом і при безперервному перемішуванні суспензії та подачі газу швидко нагрівають суміш майже до кипіння (до 160 °C).

Після розчинення NaBH_4 (з незначним залишком осаду) в колбу крапельно додають розчин 254 г йоду в 400 мл дигліму. Нагрів колби припиняють, оскільки температура близько 150 °C по термометру підтримується за рахунок тепла, що виділяється при реакції. Відразу ж починається виділення йодиду натрію і, можливо, гідриду натрію.

Після додавання розчину йоду збільшують подачу газу і кип'ятять масу до припинення виділення водню і легких бороводнів протягом 4 годин.

Реакційну масу охолоджують до кімнатної температури у вакуумі та відфільтровують осад в атмосфері інертного газу. Фільтрат завантажують у колбу і краплями додають 47 г (22 мл) 1,2-диброметану, підтримуючи

температуру в колбі не вище ніж 50 °С. Реакційну масу кип'ятять протягом 2 годин, охолоджують і відфільтровують бромід натрію, що виділився.

При зниженому тиску ((50-60) мм рт.ст.) відганяють диглім і при нижчому тиску (2-3 мм рт.ст.) відганяють всі низькокиплячі продукти до температури (150-160) °С. Із залишку після відгонки виділяють дикарба-клого-додекаборан(1, 2) (карборан) перекристалізацією з циклогексану. Отримують 9 г карборану (25 %), що представляє собою безбарвну кристалічну речовину з $t_{пл}$ 320 °С.

2.7. Отримання порошку ZnS:Ag

В умовах вакууму просушують порошки: сульфід цинку (ZnS), суміш хлориду срібла, хлориду натрію та сірки. Зважують та ретельно перемішують просушені вихідні речовини. Отриману суміш укладають в герметичний тигель для синтезу. Синтез проводять в умовах глибокого вакууму (10^{-4} Па) при поступовому підвищенні температури кожні 2 години за наступними значеннями: 115 °С, 460 °С та 800 °С. Після витримки при температурі 820 °С проводять охолодження тиглю до кімнатної температури. Отриману речовину промивають 5%-розчином тіосульфату натрію і дистильованою водою та просушують.

2.8. Отримання сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag з конвертером (карборан)

Сцинтиляційний матеріал ZnS:Ag/карборан отримують методом осадження розчиненого в толуолі карборану на поверхню частинок ZnS:Ag (рис. 2.6). Для цього у стакан об'ємом 500 мл наливають 11,1 г толуолу, додають 3,3 г карборану та перемішують до повного розчинення. Потім додають 20 г ZnS:Ag та при постійному перемішуванні нагрівають до температури 80 °С, і витримують за цієї температури при перемішуванні до отримання сухого порошку. Отриманий порошок поміщають у сушильну шафу нагріту до 120 °С і

витримують протягом 30 хвилин для остаточного видалення толуолу. Вихід – 23 г (99 %).

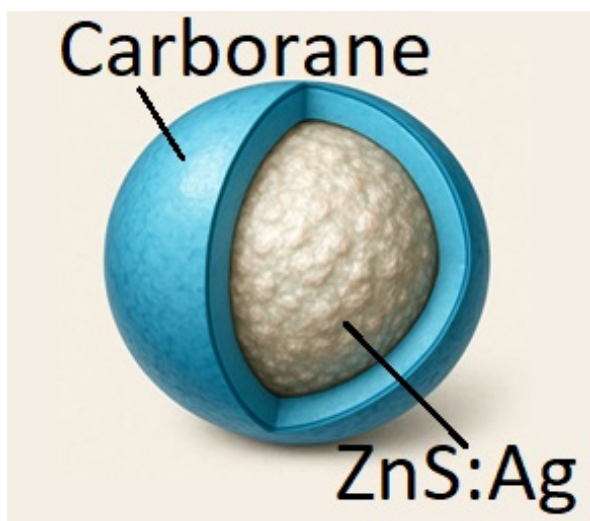


Рисунок 2.6. Схематичне передбачуване зображення осадження карборану з розчину на частинках ZnS:Ag

2.9. Отримання сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag з конвертером (B_2O_3)

Для виготовлення сцинтиляційного матеріалу використовують порошок люмінофору ZnS:Ag і борну кислоту (H_3BO_3) в об'ємному співвідношенні 2:1.

У стакані об'ємом 0,8 л з 300 мл киплячої дистильованої води розчиняють 70 г H_3BO_3 кваліфікації ч.д.а (99,5%). У розчин, при безперервному перемішуванні, невеликими порціями додають 100 г нагрітого люмінофору ZnS:Ag. Не припиняючи перемішування, через 5 хвилин починають охолодження розчину зі швидкістю не більш ніж $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ за хвилину. З пониженням температури розчин стає пересиченим, що приводить до осадження H_3BO_3 на зернах ZnS:Ag, які є центрами кристалізації. Після охолодження розчину до кімнатної температури розчин фільтрують. Отриманий осад поміщають в сушильну шафу і витримують за температурою $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до сухого стану. Потім суху масу спікають за $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ до припинення втрати ваги (тобто до повного перетворення H_3BO_3 у B_2O_3) і поволі охолоджують в печі до

кімнатної температури. Отриманий спік дроблять і виділяють необхідну фракцію гранул (100-200) мкм.

2.10. Вимірювання ефективності реєстрації теплових нейтронів

Для вимірювання ефективності реєстрації нейтронів (η_n) сцинтиляційного матеріалу та створеного на його основі сцинтиляційного елемента, об'єкт встановлюють безпосередньо на входному вікні ФЕП стороною, вільною від світловідбиваючого покриття. Вимірювання ефективності реєстрації нейтронів (η_n) проводять на установці з багатоканальним аналізатором CAEN 5770 [122], ФЕП Hamamatsu R1307 і сертифікованим $^{239}\text{Pu-Be}$ джерелом швидких нейтронів з потоком $(1 \cdot 10^5 \pm 10 \%)$ нейтр./с, згідно з паспортом. Для отримання теплових нейтронів джерело $^{239}\text{Pu-Be}$ поміщають в центр сферичного нейтронного сповільнювача з поліетилену $\varnothing$ 150 мм з сертифікованим коефіцієнтом трансформації швидких нейтронів в теплові (8 % з похибкою $\pm 5 \%$). Теплові нейтрони поглинаються екраном (товщиною 1 мм) з металевого кадмію з природним ізотопним складом. Швидкість підрахунку нейтронів вимірюють з кадмієм і без нього. Різниця в швидкості підрахунку («кадмієва різниця») – це швидкість підрахунку теплових нейтронів. Відношення цього значення до розрахункової величини потоку теплових нейтронів через шар сцинтиляційного матеріалу є ефективність реєстрації теплових нейтронів (η_n). Площа під різницеvim спектром відображає кількість теплових нейтронів, що пройшли через вхідне вікно детектора.

2.11. Метод характеристики гетерогенних детекторів шляхом реєстрації космічних мюонів

Перевірку можливості реєстрації надрукованим сцинтиляційним елементом високоенергетичних заряджених часток виконують на устаткуванні, розробленому для тестування промислових зразків детекторів типу «Шашлик» при виробництві на базі ІСМА НАНУ рис. 2.7.

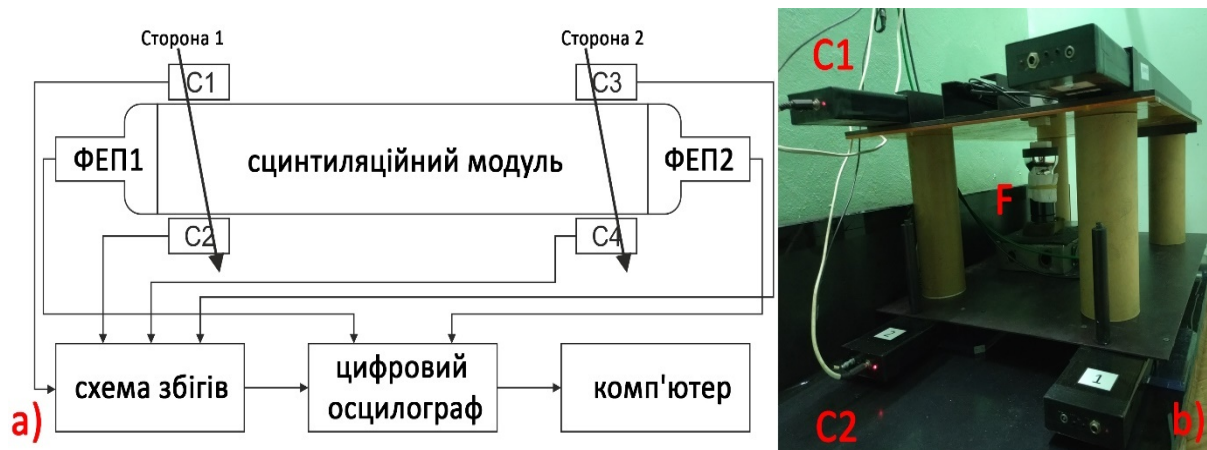


Рисунок 2.7. Збірка обладнання для реєстрації космічних мюонів: а) схема будови устаткування для дослідження детекторів типу «Шашлик». С1, С2, С3, С4 - лічильники схеми співпадіння б) вимірювання надрукованого елемента. F – ФЕП, на якому розміщується скінтіляційний елемент, що перевіряється.

Схема установки для дослідження детекторів типу «Шашлик» представлена на рис. 2.7а. Детектор розташовують безпосередньо між лічильниками схеми співпадіння (С1-С4). Система збору реєструє сигнали з двох пар лічильників (С1-С2 та С3-С4) та двох ФЕП (ФЕП1, ФЕП2), які приймають сигнал з двох сторін детектору типу «Шашлик». Програма відокремлює та реєструє імпульси, які співпадають по часу виникнення в обох лічильниках і ФЕП детектора. Факт одночасного проходження зарядженої частинки крізь два об'єми лічильника і детектор без значної втрати енергії визначається високоенергетичною частинкою (космічними мюонами).

Для перевірки реєстрації мюонів елементом, створеним за допомогою FDM 3D-друку, вимірювальне устаткування було розширено і в простір між двома лічильниками схеми співпадіння (С1 та С2) розміщено у вертикальній площині ФЕП (F) із надрукованим елементом (рис. 2.7, б). Програма аналогічно реєструє сигнали з двох лічильників та розташованого між ними ФЕП з елементом, що перевіряється. На отриманих даних базується побудова графіків амплітудного спектру відгуку скінтіляційного елемента та усередненого імпульсу відгуку. Такий метод вимірювання має певний недолік: устаткування

розраховано на роботу з сигналами від великогабаритного детектору типу «Шашлик», який займає весь простір між лічильниками схеми співпадіння, тоді як вимірювальний надрукований елемент займає лише малу частину робочого простору. Це призводить до реєстрації програмою великої кількості подій, які виникають при проходженні заряджених часток крізь лічильники схеми співпадіння, однак не крізь площу надрукованого детектору. Ці події розпізнаються як фон і відображаються на графіках амплітудного спектру відгуку (рис. 4.10, а) великим значенням «п'єдесталу». Незважаючи на це, такий метод вимірювання дає можливість оцінити загальну картину працездатності надрукованого детектору.

РОЗДІЛ 3. 3D-ДРУК СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Неорганічні сцинтилятори широко використовуються для виявлення іонізуючого випромінювання [126]-[129]. Монокристали на базі ZnSe використовуються в α - та β - детекторах [130]-[133]. Відомо про застосування гранул ZnSe аналогічного призначення [43]. Типова товщина монокристалу в цих детекторах складає (0,8-1) мм. Це обумовлено застосуванням таких детекторів в задачах радіоекології. Існує більше сотні радіонуклідів – β -випромінювачів [134]. Проте головні «цільові» ізотопи ^{90}Sr та ^{90}Y характеризуються E_{max} 0,546 МеВ та 2,28 МеВ, відповідно [135]-[136]. Саме з міркувань забезпечення ефективної реєстрації в цьому діапазоні енергій електронів і вибрано товщину детектора бета-каналу. У вигляді тонкошарових сцинтиляторів монокристали GAGG:Ce застосовуються для детектування α - та β -частинок [137]. Сцинтилятори GOS:Pr [138], GAGG:Ce [139] та CsI:Tl [140] у вигляді тонких композиційних шарів товщиною (80-800) мкм використовуються для реєстрації рентгенівського випромінювання.

3.1. Вимоги до тонкошарових композиційних сцинтиляторів

До композиційних тонкошарових сцинтиляторів пред'являється ряд вимог:

- чутливість до випромінювання (α - та β - частинки, рентгенівське випромінювання та ін.);
- достатній світловий вихід (в залежності від задач застосування);
- швидке висвічування;
- мінімальне самопоглинання світлових фотонів усередині сцинтилятора;
- висока просторова роздільна здатність (у разі застосування в детекторах рентгенівської візуалізації).

3.2. Існуючі методи виробництва композиційних сцинтиляторів

Основними методами виробництва детекторів на основі неорганічних сцинтиляторів є їх виготовлення з монокристалів та створення з композиційних матеріалів на основі сцинтиляційних гранул, диспергованих в оптично-прозорий полімерний сполучник (матрицю). В останні роки в цій сфері активно застосовуються адитивні технології (3D-друк).

3.2.1. Виготовлення з монокристалів

Традиційні методи, які ґрунтуються на вирощуванні монокристалів і формуванні з них детекторів, потребують складного та енергоємного технологічного процесу. Наприклад, розглянемо виготовлення тонкошарових детекторів розміром $(100 \times 45 \times 0,15)$ мм для рентгенівської візуалізації з монокристалу GAGG:Ce. Зазвичай при використанні монокристалів для створення тонких плівок великої площі застосовують метод мозаїчного викладання з прямокутних деталей. Для цього придатний кристал $\varnothing$ 35 мм та висотою до 65 мм. Вирощування такого кристалу проводять методом Чохральського при швидкості росту 1 мм/годину близько 4 діб та 1 добу його охолоджують. Крайні верхня та нижня частини отриманого кристалу, а також нерівномірні бокові поверхні не підходять для виробництва монокристалічних сцинтиляторів та відбраковуються, як залишки (1 година). З отриманого циліндричного кристалу $\varnothing$ до 30 мм та висотою 50 мм вирізають паралелепіпед з квадратною основою зі стороною 20 мм (розмір деталей для мозаїчного укладення детектора) за допомогою алмазної дротяної пилки зі швидкістю різку 0,1 мм/сек, (2 години). Далі відрізають тонкі шари товщиною 0,3 мм, що дозволяє виготовити 60 квадратних заготовок. Відрізання відбувається зі швидкістю різку 0,05 мм/сек (8 годин). Шліфуванням та поліруванням доводять 60 заготівель до необхідного розміру в 0,15 мм кожна протягом ще не менше 20 годин. Маючи готові деталі, викладають детектор розміром $(100 \times 45 \times 0,15)$ мм на фіксуючу основу у формі мозаїки (12 деталей за 1 годину). За ідеальних умов відсутності браку, на виготовлення

5 тонкошарових детекторів розміром ($100 \times 45 \times 0,15$) мм з монокристалу піде до 37 годин (без урахування росту монокристалу).

Однак головним мінусом такого методу є відходи та залишки виробництва. З початкового кристалу об'ємом 62 см^3 отримують 5 детекторів сумарним об'ємом лише $3,5 \text{ см}^3$. Тобто ефективність використання сцинтиляційного матеріалу залишається на рівні (5-6) %, а (94-95) % йдуть у відходи та залишки.

До того ж, монокристалічні матеріали характеризуються високою крихкістю, важко піддаються механічній обробці та мають обмеження в створенні виробів складної геометричної конфігурації, чи великої площі.

3.2.2. Виготовлення з композиційних матеріалів

Іншим напрямком в технології виготовлення детекторів з неорганічних сцинтиляторів є використання композиційних матеріалів, які складаються з неорганічних гранул сцинтиляторів, диспергованих в оптично прозорий (зазвичай - полімерний) сполучник. Раніше [43], [139]-[144] досліджують композиційні сцинтилятори на основі зерен неорганічних монокристалів. В якості полімерного сполучного використовують полісилоксановий еластомер та епоксидні смоли. Ці роботи показали, що композиційні сцинтилятори з неорганічними монокристалами є перспективною альтернативою об'ємним неорганічним сцинтиляційним детекторам з монокристалів. Такий метод має ряд переваг. Зокрема, можна виготовляти тонкошарові детектори та детектори великої площі за розумною ціною завдяки меншій трудомісткості процесу та можливості використання відходів/залишків виробництва монокристалів. Тобто ефективність використання сцинтилятора в композиційному матеріалі наближається до 100 %. Крім того, існує можливість застосування полікристалів та порошкових сцинтиляторів взагалі без стадії вирощування кристалів (наприклад, отриманих твердофазним синтезом). Такі переваги багаторазово скорочують час, трудомісткість та машиномісткість робіт. Однак, композиційне виробництво має свої недоліки. Незважаючи на практично повне використання сцинтилятора при створенні композиційного матеріалу, сам по собі метод має

свої відходи. На опиті виготовлення гнучких композиційних сцинтиляторів [141] відомо, що при несерійному виробництві кількість відходів може сягати (20-40) %, залежно від кількості та форми виробів. І головне – ці відходи є непереробними і потребують подальшої утилізації, що не тільки підвищує вартість продукції, а й порушує низку екологічних питань.

3.2.3. Адитивні технології

Сучасним рішенням в галузі виготовлення сцинтиляційних детекторів є використання новітніх адитивних технологій. Розвиток 3D-друку композиційними матеріалами на основі неорганічних сцинтиляторів дозволяє швидко створювати складні детектори для реєстрації іонізуючого випромінювання, зокрема тонкошарові сцинтилятори. На цей час в цьому напрямку застосовуються адитивні технології, основані на принципах стереолітографії (SLA, DLP). Так у [107] показано створення детекторів складної геометрії на основі сцинтиляційного порошку BN/ZnS методом SLA. В роботі [108] показано використання технології DLP для формування складних сітчастих структур товщиною в 1 мм композиційним матеріалом на основі GAGG:Ce. В [109] отримано тонкошарові композиційні сцинтилятори на основі порошку CsI:Tl товщиною (100-200) мкм методом DLP.

Однак, методи, основані на принципах стереолітографії, мають низку недоліків, які обмежують їх використання в галузі сцинтиляційної техніки. Так, наприклад, шари матеріалу виробу, що друкується, полімеризуються нерівномірно, що призводить до необхідності постобробки у вигляді досвічування деталей та полірування поверхні для забезпечення виходу сцинтиляційного світла. Більшість фотополімерних смол, які використовуються в SLA/DLP 3D-друці, мають низьку температуру експлуатації (до 60 °C), токсичність та малу довговічність, а висока крихкість обмежує створення тонкошарових виробів. Сама технологія є економічно затратною та обмеженою в розмірах деталей, що виготовляються. Після полімеризації матеріал не використовується повторно і потребує спеціальної утилізації, як токсичні відходи. До того ж, методи стереолітографії дозволяють використовувати в

єдиному технологічному циклі лише один матеріал, що звужує сферу використання при створенні комбінованих детекторів.

Підсумовуючи, можна вказати на наявність ряду питань, які обмежують створення сцинтиляційних детекторів складної геометрії, зокрема тонкошарових сцинтиляторів великої площі. Це висока вартість, трудомісткість і складність виробництва, наявність відходів і залишків виробництва, які в деяких випадках може досягати 95 % невикористовуваного матеріалу, існування непереробних відходів, які потребують спеціальної утилізації. Відсутність технології, яка дозволяє створювати сцинтилятори з різних матеріалів в єдиному автоматизованому циклі.

3.2.4. Технологічні основи FDM 3D-друку

Метод пошарового 3D-друку FDM, раніше досліджений при створенні пластмасових сцинтиляторів на основі органічних сцинтиляційних матеріалів [105]-[106] має ряд переваг над зазначеними вище технологіями. А саме: низька вартість обладнання і процесу виробництва, простота і висока швидкість створення виробів, висока економічна ефективність за рахунок використання відходів та залишків після вирощування монокристалів та виготовлення детекторів з них, здатність термопластичних матеріалів до повторної переробки, можливість створювати сцинтилятори з різних матеріалів в єдиному автоматизованому циклі. Технологія FDM дозволяє формувати сцинтилятори з необхідною складною геометрією, зокрема тонкошарові, без додаткової механічної обробки. Фактично всі представлені у цій роботі 3D-друковані зразки не піддавалися ні шліфуванню, ні поліруванню.

У цій главі описано дослідження та технічні роботи, спрямовані на розробку нових композиційних філаментів на основі гранул неорганічних сцинтиляторів, диспергованих в полімерний сполучник, для використання у 3D-друку методом FDM. Розроблено метод виробництва неорганічного сцинтиляційного філаменту, проведено дослідження та визначення оптимальних параметрів гранул наповнювачів, гранулометричного складу філаменту та впливу цих чинників на сцинтиляційні характеристики матеріалу.

Суттєвий вплив на сцинтиляційні властивості виробів мають також технологічні режими 3D-друку. Це питання буде детально розглянуто в розд. 5.

3.3. Полімерний сполучник для композиційного матеріалу

В композиційних матеріалах на основі гранул неорганічних сцинтиляторів, які використовуються для створення детекторів, в основному використовуються полісилоксани та епоксидні смоли. Вони забезпечують оптичну прозорість і достатні механічні властивості виробу. Однак, такі матеріали не є термопластичними, що не дозволяє використовувати їх у якості полімерного сполучника при виготовленні філаментів для 3D-друку методом пошарового наплавлення (FDM).

3.3.1. Вимоги до полімерного сполучника

Для таких полімерних матриць підходять термопласти – полімери, які мають властивість розм'якшуватися при нагріванні і тверднути при охолодженні, зберігаючи після охолодження набуту при нагріванні форму. Вони можуть багаторазово переходити з твердого стану в розплавлений і назад без руйнування структури. Використання термопластів для 3D-друку сцинтиляторів методом FDM ставить до матеріалів ряд вимог:

- температура, при якій полімер стає в'язкотекучим, повинна відповідати робочому діапазону температур FDM 3D-принтерів. Робоча температура сопел екструдерів сучасних принтерів коливається від 150 °C до 300 °C [145];

- полімер для композиційного матеріалу повинен бути оптично прозорим в області люмінесценції гранул наповнювача неорганічного сцинтилятора. Положення піків люмінесценції неорганічних сцинтиляторів, гранули яких використовуються в цій роботі, наведені в табл. 3.1;

- коефіцієнт заломлення світла полімерного сполучника повинен бути якомога ближчим до коефіцієнта заломлення неорганічного сцинтилятора. Чим менше різниця цих показників, тим з меншими втратами сцинтиляційні фотони будуть виходити з неорганічних гранул в оптичне середовище;

– змішуваність компонентів композиційного матеріалу повинна забезпечувати рівномірний розподіл наповнювача по всій масі, що важливо для однорідності властивостей. Цей параметр залежить від багатьох факторів, включаючи температури компонентів, форму гранул наповнювача, взаємну адгезію, сили поверхневого натягу між рідким полімером та поверхнею неорганічних гранул, та ін. Зазвичай змішуваність складно прогнозувати і вона виявляється експериментальним шляхом;

– міцність і одночасна пластичність сполучника повинні забезпечувати механічну стійкість композиційного матеріалу. На прикладі фотополімерних смол для 3D-друку методами стереолітографії ми показували, що тверда, але крихка матриця дуже ускладнює створення тонкошарових сцинтиляторів великої площі;

– довговічність полімерної матриці повинна забезпечувати тривалий строк експлуатації сцинтиляторів. Наприклад, такі пластмаси, що розкладаються, як PHA (полігідроксиалканоат), чи PLA (полилактид), хоча і є зручними для FDM 3D-друку, в якості полімерного сполучника для композиційних сцинтиляторів не використовують.

Таблиця 3.1. Технічні характеристики неорганічних монокристалічних сцинтиляторів.

Неорганічний сцинтилятор	Пік люмінесценції, нм	Коефіцієнт заломлення	Світловий вихід, фотонів/MeV	Густина, г/см ³
GAGG:Ce	530 [146] (*547)	1,9 [147]	40 000-60 000 [147]	6,63 [146]
GOS:Pr	510 [148]	2,2 [148]	40 000-0 000 [57]	7,3 [57]
CsI:Tl	540 [146]	1,8 [133]	50 000 [146]	4,53 [146]
ZnSe:Al	610 [133]	2,36 [133]	80 000 [133]	5,27 [150]
ZnS:Ag	450 [133]	2,47 [149]	75 000 [20]	3,9 [20]

* - результат вимірювання, одержаний в даній роботі (рис. 3.5).

3.3.2. Вибір полімерного сполучника

Було досліджено чотири типу термопластів для визначення найбільш відповідного для використання при створення філаментів для 3D-друку:

- PS (полістирол),
- ABS (акрилонітрильний бутадієн-стирол),
- SBS (стирол-бутадієн-стирол),
- PMMA (поліметилметакрилат).

ABS, SBS, PMMA було відібрано, як розповсюджені стандартні зразки прозорих пластиків для FDM 3D-друку. PS взято в роботу, як пластик, що традиційно використовується в сцинтиляційній техніці в Україні. Технічні данні наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Технічні характеристики пластиків для полімерного сполучника.

Полімерний сполучник	Пропускання матеріалу полімеру ($\lambda=420$ нм), %	Коефіцієнт заломлення	Температура 3D-друку, °C
PS	88 [151]	1,592 [155]	* 200-235
ABS	40 [152]	1,49 [156]	230-260 [158]
SBS	60 [153]	1,57 [157]	210-230 [159]
PMMA	92 [154]	1,48 [155]	230-260 [160]

* - результати вимірювань в даній роботі (рис. 5.3).

Робочі температури при яких пластики SBS, ABS та PMMA стають в'язкотекучими і придатними до 3D-друку, відповідають стандартному робочому діапазону температур FDM 3D-принтерів і є поширеними для використання цільового використання. PS не входить до стандартного набору пластиків, які використовуються в 3D-друці. Однак, широко відомим є температурний діапазон обробки цього пластику методами лиття (200-220) °C

[161] Експериментально встановлено, що температура друку таким філаментом повинна бути підвищена до 235 °С, що відповідає вимогам методу FDM.

Дослідницькі дані щодо спектрів пропускання світла пластиків ABS та SBS показують, що вони є менш прозорими за PS та PMMA. В подальшому вимірювання сцинтиляційних характеристик надрукованих зразків (п. 3.10.1) довело, що світловий вихід композиційних сцинтиляторів, оснований на SBS та ABS, значно зменшується в порівнянні з PS та PMMA.

Коефіцієнти заломлення світла пластиків, що розглядаються, близькі один до одного, однак PS має показник, найближчий до коефіцієнтів заломлення неорганічних сцинтиляторів, гранули яких використовуються для створення композиційних матеріалів. Це забезпечує мінімізацію втрат сцинтиляційного світла, яке виходить з неорганічних гранул в оптичне середовище.

Експериментальним шляхом встановлено, що змішуваність твердих неорганічних гранул з розплавом полімерних сполучників (PS, ABS, SBS та PMMA) значно відрізняється. Так, найкращу змішуваність показали зразки SBS та PS, тоді як суміші неорганічних гранул зі сполучниками PMMA та ABS після обробки в екструдері частіше видавали філаменти з помітними вкрапленнями нерозподілених згустків твердої речовини.

Найкращі показники міцності мають у пластики PMMA та ABS, тоді як PS схильний до розтріскування при деформації у вигляді тонких плівок (до (200-300) мкм), а SBS виявився занадто еластичним, що може стати перешкодою і призвести до деформації сцинтилятора у разі виникнення механічних навантажень.

Пластик PMMA має гарну довговічність завдяки високій міцності та стійкості до УФ-випромінювання. PS не дуже сприйнятливий до УФ-випромінювання, однак його довговічність менша за PMMA завдяки гіршим показникам міцності. SBS та ABS є чутливими до УФ-випромінювання, що обмежує їх використання в сцинтиляційній техніці.

За сукупністю параметрів встановлено, що кращим полімерним сполучником для виготовлення філаментів є PS, який має високу прозорість,

максимальний з досліджених коефіцієнт заломлення та оптимальну змішуваність з гранулами неорганічних сцинтиляторів. Однак, В якості матеріалу для виготовлення тонких плівок (150 мкм) краще підходить РММА завдяки більшій механічній міцності. Подальші експериментальні дослідження доводять це затвердження.

3.4. Гранули неорганічних сцинтиляторів композиційного матеріалу

У якості гранул неорганічних сцинтиляторів для створення композиційних матеріалів використовуються ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce, CsI:Tl, отримані з відходів та залишків виробництва детекторів з монокристалів та порошок ZnS:Ag, виготовлений методом твердофазного синтезу (п. 2.7). На функціональні властивості сцинтиляторів, надрукованих композиційними матеріалами, впливають параметри гранул, що використовуються.

Розмір гранул має ключове значення. По-перше, із зменшенням розміру гранул спостерігається ослаблення світлового виходу, що зумовлено зростанням числа меж сцинтилятор/сполучник, які розсіюють світло. По-друге, технологія FDM накладає свої обмеження: сопла екструдера принтеру мають діаметр отвору від 200 мкм до 1 мм, тому філаменти з великими розмірами диспергованих гранул не підходять для 3D-друку. Практики показала, що найбільш прийнятним є розмір до (100-200) мкм. Із збільшенням розмірів гранул філамент стає більш ламким, що ускладнює процес його подачі до нагрівального елемента. Також використання гранул великого розміру призводить до забиття сопла і фізичного пошкодження деталей екструдера, що значно скорочую термін його використання. В деяких випадках (наприклад, при друці тонкошарових сцинтиляторів для рентгенівської візуалізації), ми використовували гранули розміром до 15 мкм, що обумовлено мінімальною висотою шарів друку, які екструдер формував за один цикл проходження (50 мкм).

Не менш важливою є концентрація гранул в композиційному матеріалі. Невеликі концентрації не забезпечують достатнього світлового виходу, тоді як великі концентрації призводять до погіршення механічних властивостей філаменту, він кришиться, а сопло екструдера під час друку часто забивається.

В даній роботі було досліджено друк композиційними філаментами із вмістом неорганічних гранул в масовій концентрації (25-75) %, при цьому, оптимальною з точки зору технології друку встановлена концентрація до 60 % за масою.

Гранулометричний склад, при якому розміри гранул, диспергованих в полімерну матрицю, не дуже відрізняються один від одного, впливає на розподіл сцинтилятору всередині композиційного матеріалу. В свою чергу рівномірність розподілу гранул неорганічного сцинтилятору в композиційній масі має вирішальне значення для однорідності сцинтиляційних властивостей надрукованого детектору.

В нашій роботі ми виготовляли сцинтиляційні гранули шляхом подрібнення сцинтиляційних неорганічних кристалів. Як показано на рис. 3.1, планетарний млин Fritsch Pulverisette 5/2 [162] використовувався для подрібнення та отримання неорганічних сцинтиляційних гранул. Для гранулометричного відбору неорганічних сцинтиляційних гранул використовували відповідний набір каліброваних сит таких розмірів: (1-15, 45-63, 63-100, і 100-140) мкм.



Рисунок 3.1. Ліворуч: Планетарний млин Fritsch Pulverisette 5/2; Праворуч: набір сит для фракціонування неорганічних сцинтиляційних гранул

3.5. Виготовлення філаменту для 3D-друку на основі неорганічних сцинтиляторів

Використання технології FDM 3D-друку у виробництві сцинтиляторів потребує виготовлення композиційних філаментів на основі неорганічних гранул сцинтиляторів, диспергованих в прозорих термопластичних полімерах.

Для виготовлення композиційних філаментів було обрано неорганічні сцинтилятори ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce, CsI:Tl, тому що такі неорганічні сцинтилятори широко використовуються в радіографії та рентгенівській комп'ютерній томографії від медичних до промислових застосувань завдяки їхній високому світловому виходу та густині (табл. 3.1), яка обумовлює ефективність поглинання рентгенівського випромінювання. Філаменти на основі ZnSe:Al використовувались для друку сцинтиляторів для реєстрації α - і β - випромінювання, філаменти на основі ZnS:Ag – для α -випромінювання.

У якості полімерного сполучника для виготовлення сцинтиляційних філаментів були досліджені PS, ABS, SBS і PMMA.

Для забезпечення механічної гнучкості філаментів, необхідній для умов використання FDM 3D-принтеру, в склад композиційного матеріалу додавали пластифікатор (діоктилфталат) відповідно до [106]. Використання пластифікатору також сприяє рівномірному розподілу гранул неорганічного сцинтилятора в композиційному матеріалі за рахунок його попереднього зчеплення з поверхнею полімерних гранул перед завантаженням в екструдер.

Для виготовлення філаментів використовувався лабораторний екструдер Noztek ProHT [117].

Процес виробництва композиційного філаменту показано на рис. 3.2, він складається з наступних етапів:

- до оптично прозорих полімерних гранул (сполучник) додавали пластифікатор і сцинтиляційні неорганічні гранули та перемішували;
- отриману суміш завантажували в екструдер для формування філамента; діаметр отриманого філамента контролювали електронним штангенциркулем;

Був отриманий сцинтиляційний філамент $\varnothing (1,75 \pm 0,05)$ мм.

Оптимальні температурні режими для отримання сцинтиляційних філаментів з додаванням неорганічних гранул відповідали даним табл. 3.2.

Для виготовлення такого сцинтиляційного філаменту беруть 400 г гранул оптично прозорого полістиролу та просушують 8 годин при температурі 80 °С у вакуумній сушильній шафі, щоб позбавитись надлишкової вологи. Далі просушені гранули засипають у перемішувач, додають 8 г пластифікатору (діоктилфталату) та перемішують 5 хв. Потім додають 612 г неорганічного сцинтиляційного порошку необхідного гранулометричного складу та перемішують ще 20 хв. Екструдер філаменту прогрівають продовж 20 хв при 230 °С. Отриману суміш завантажують в нагрітий екструдер і вмикають шнековий механізм, який проштовхує масу через формуюче сопло. Філамент, що виходить з сопла охолоджують за допомогою вентилятора та витягують за допомогою намотника філаменту. Регулюючи швидкість намотки, отримують філамент $\varnothing (1,75 \pm 0,05)$ мм. Отриманий філамент готовий для 3D-друку сцинтиляційних елементів. Для зберігання філаменту, його запаковують в плівку.

Масова частка гранул неорганічних сцинтиляторів у складі філаментів складала від 25 % до 75 %. Для друку зразків, на яких проводились дослідження впливу параметрів розміру і концентрації гранул, а також товщини зразків на сцинтиляційні характеристики, використовували філаменти з масовим вмістом гранул від 25 % до 60 %, оскільки подальше збільшення концентрації наповнювача псувало механічні характеристики філаментів.

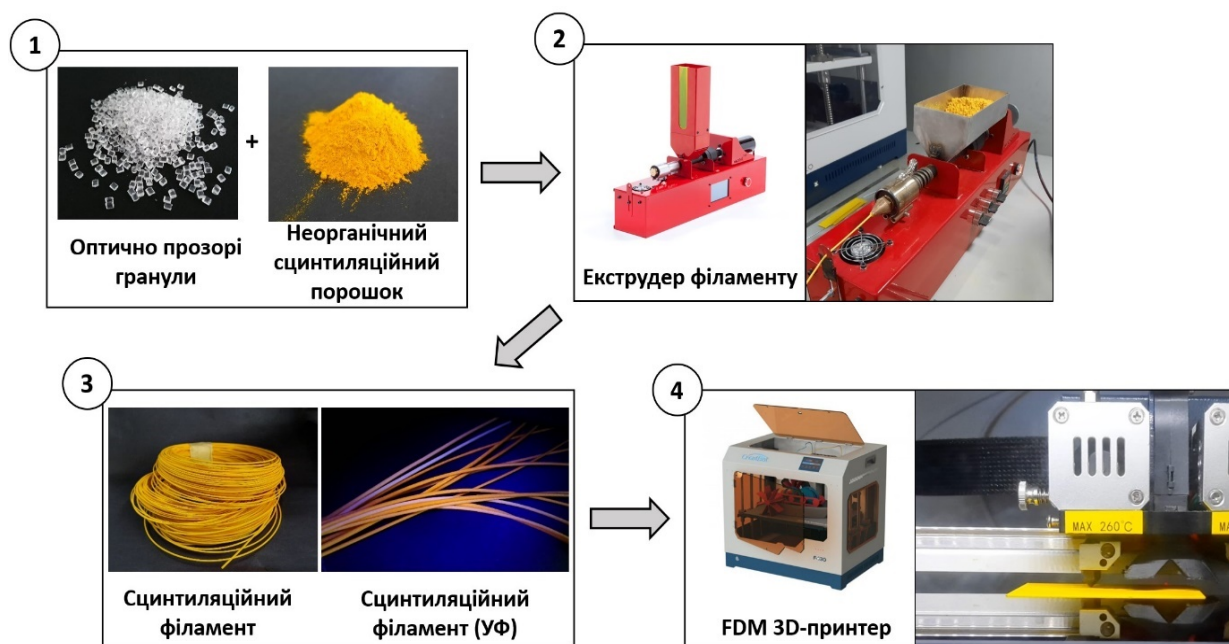


Рисунок 3.2. Процес виробництва філаменту з неорганічними сцинтиляційними гранулами та 3D-друк сцинтилятора.

3.6. 3D-друк сцинтиляційних елементів на основі неорганічних сцинтиляційних матеріалів

Принтер FDM Creatbot F430 [118] з двома екструзійними головками використовувався для отримання 3D-друкованих зразків. Програмне забезпечення SolidWorks 3D CAD використовувалося для проектування 3D-моделі зразка сцинтилятора. Програмне забезпечення CreateWare використовувалося як слайсер для розбиття розробленої моделі на шари для 3D-друку. Друкувальний шар і температура сопла, а також швидкість друку та інші параметри встановлюються залежно від типу філаменту в програмі CreateWare (рис. 3.3). Експериментально встановлено, що підвищення температури камери, столика та екструдера покращують прозорість сцинтилятора. Це обумовлено температурними умовами сплавлення сусідніх шарів в процесі проходження екструдеру принтеру при формуванні деталі. Відповідні дослідження будуть представлені у розд. 5.

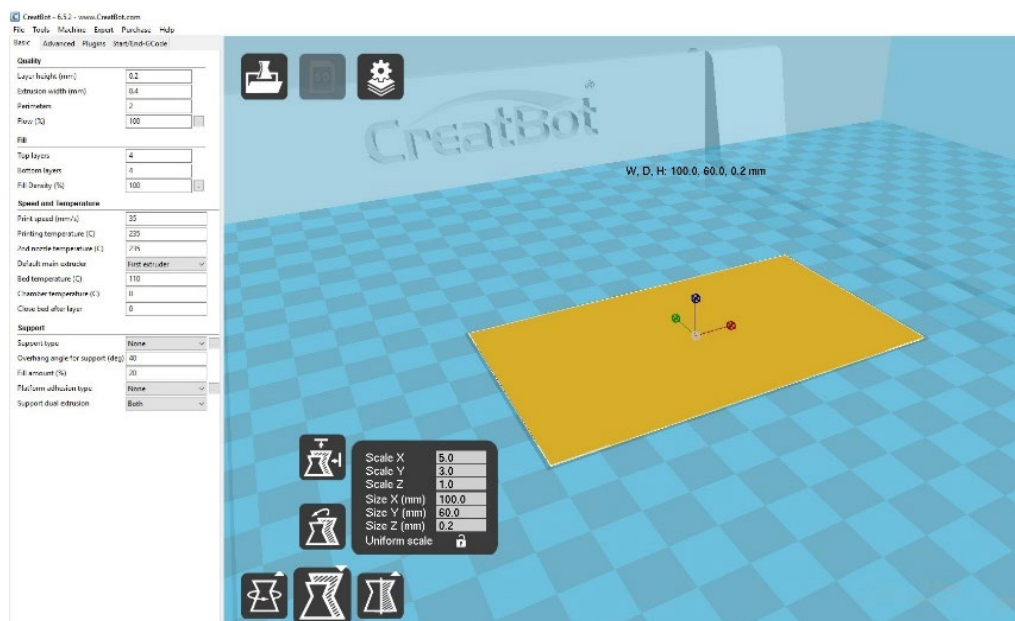


Рисунок 3.3. Налаштування параметрів 3D-друку в програмі CreateWare.

Зразки в цій роботі було надруковано при максимальній температурі друку для кожного типу полімерних гранул (дивись табл. 3.2). Температура столу під час друку становила 110 °C – максимальна, з якою може працювати принтер. Швидкість друку становила від 25 мм/с до 35 мм/с, з товщиною шару від 0,1 мм до 0,2 мм. Такі параметри забезпечили мінімізацію входження порожнин (бульбашок) в об'єм виробів, що дозволило отримати задовільну прозорість матеріалів.

На рис. 3.4 показано 3D-друковані зразки з різними неорганічними сцинтиляційними гранулами.

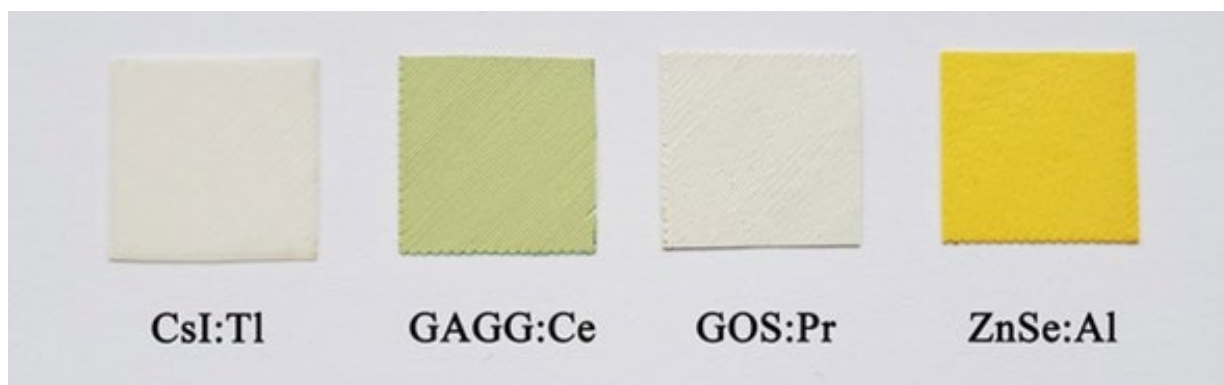


Рисунок 3.4. 3D-друковані зразки (20 × 20 × 1) мм з неорганічними сцинтиляційними гранулами CsI:Tl, GAGG:Ce, GOS:Pr, ZnSe:Al.

3.6.1. Результати 3D-друку композиційних сцинтиляторів

В результаті роботи для дослідження сцинтиляційних властивостей надрукованих виробів було сформовано наступні композиційні сцинтилятори:

- для встановлення відповідності піків рентген-люмінесценції та часу затухання між надрукованими композиційними сцинтиляторами та чистими кристалічними сцинтиляційними матеріалами, за технологією FDM було сформовано зразки розміром ($20 \times 20 \times 1$) мм на основі гранул CsI:Tl, GAGG:Ce, GOS:Pr, ZnSe:Al;

- для дослідження залежності світлового виходу від товщини надрукованих зразків, їх гранулометричного складу і концентрації сцинтиляційних гранул було сформовано композиційні сцинтилятори на основі гранул ZnSe:Al розміром ($20 \times 20 \times 1$) мм. 3D-друковані зразки були надруковані товщиною (0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 і 1,2) мм. Розмір сцинтиляційних гранул, які використовувались для створення композиційних матеріалів був в діапазонах (1-15, 45-63, 63-100 і 100-140) мкм. Концентрація сцинтиляційних гранул була в межах (25-60) % за масою;

- для дослідження однорідності світлового виходу надрукованих зразків при рентгенівському випромінюванні було сформовано тонкошаровий композиційний сцинтилятор на основі гранул ZnSe:Al розміром ($60 \times 100 \times 0,3$) мм. Для друку було використано філамент з гранулами розміром (63-100) мкм. Масовий вміст гранул склав 30 %;

- для дослідження реєстрації α - випромінювання та впливу різних полімерів сполучного середовища на світловий вихід було сформовано тонкошарові композиційні сцинтилятори на основі гранул ZnSe:Al та порошку ZnS:Ag розміром зразків ($\varnothing 44 \times 0,2$) мм. Розмір неорганічних гранул становив (40-63) мкм і масовим вмістом 50 %;

- для дослідження реєстрації β -частинок на 3D-принтері був надрукований зразок на основі гранул ZnSe:Al розміром ($20 \times 20 \times 1$) мм. Розмір гранул становив (100-300) мкм і масовим вмістом 50 %;

- для дослідження просторової роздільної здатності надрукованих на 3D принтері тонкошарових композиційних сцинтиляторів рентгенівської візуалізації було сформовано зразки товщиною (0,15, 0,2 і 0,3) мм. Площа плівок (100 × 45) мм. Розмір гранул становив до 15 мкм і масовим вмістом 60 %.

3.7. Дослідження рентген-люмінесценції, часу загасання та післясвітіння 3D-друкованих неорганічних сцинтиляторів

Результати рентгенівської люмінесценції надрукованих зразків та часу загасання порівнювали з неорганічними сцинтиляційними гранулами, отриманими в п. 3.4. (див. рис. 3.1). Результати дослідження люмінесценції та часу згасання 3D-друкованих зразків наведені на рис. 3.5 і 3.6. Сцинтиляційні властивості 3D-друкованих зразків аналогічні гранулам неорганічного сцинтилятора. Розмір 3D-друкованих зразків становив (20 × 20 × 1) мм. Гранули неорганічного сцинтилятора для вимірювання поміщали в кювети (Ø 10 × 2) мм. Методика вимірювань – відповідно до п.2.4.

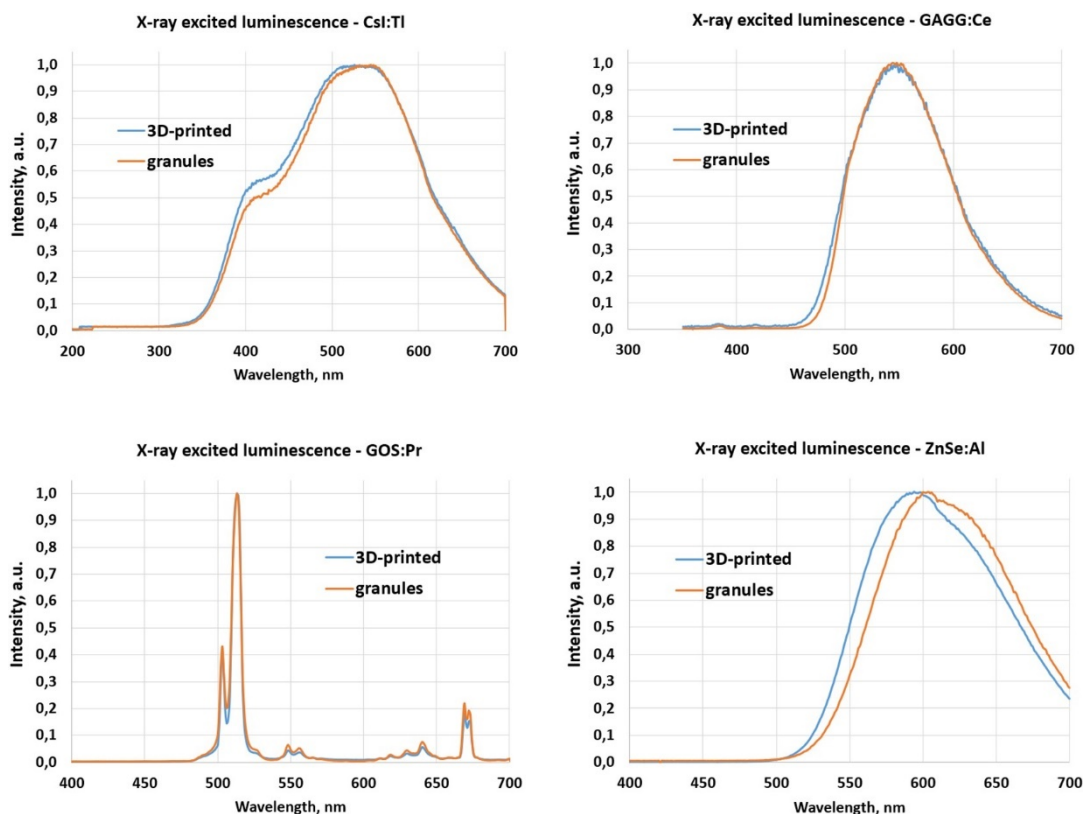


Рисунок 3.5. Спектри рентгенівської люмінесценції 3D-друкованих зразків і неорганічних сцинтиляційних гранул CsI:Tl, GAGG:Ce, GOS:Pr, ZnSe:Al.

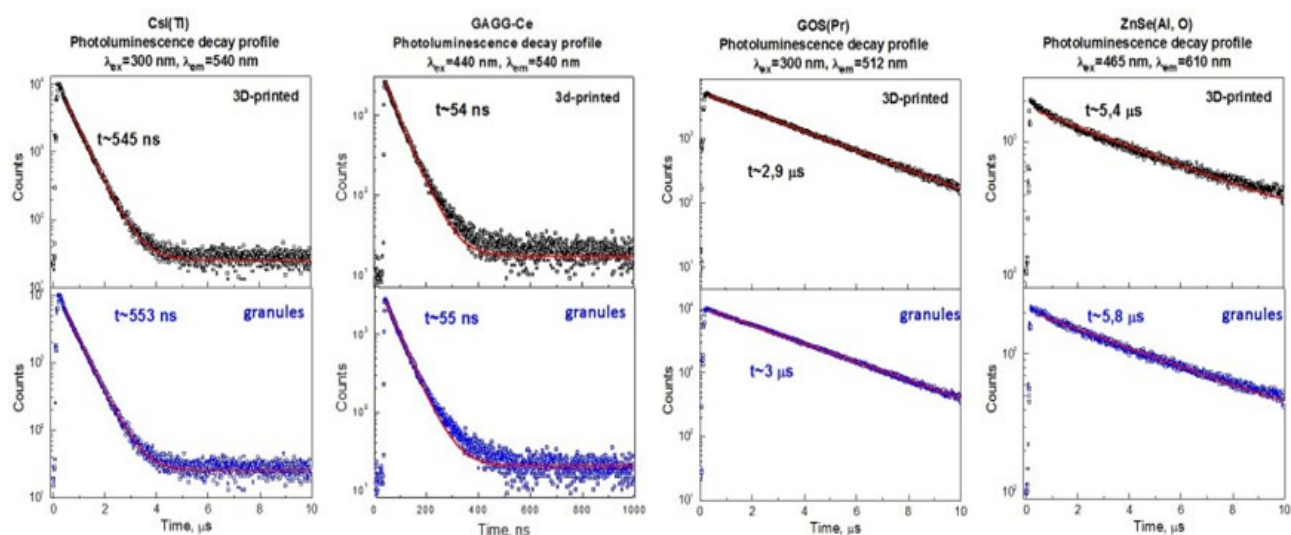


Рисунок 3.6. Профілі загасання фотолюмінесценції 3D-друкованих зразків і неорганічних скінтіляційних гранул CsI:Tl, GAGG:Ce, GOS:Pr, ZnSe:Al.

Дослідження люмінесценції та післясвітіння при збудженні скінтіляторів рентгенівським випромінюванням показало, що скінтіляційні властивості композиційних зразків різного складу, виготовлених 3D друком, є аналогічними до властивостей необроблених скінтіляційних гранул (рис. 3.5, 3.6) та монокристалів (табл. 3.1). Тобто застосування технології 3D-друку не впливає на спектри рентгенівської люмінесценції і на час загасання. Результати вимірювань відображені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3. Положення максимумів рентгенівської люмінесценції та значення констант загасання при фотозбудженні для неорганічних скінтіляційних гранул та 3D-друкованих зразків з PS в якості полімерного сполучника

Скінтілятор	Тип скінтілятора	Положення максимуму рентгенівської люмінесценції, λ_{max} , нм	Час загасання, нс
Cs:Tl	Неорганічні гранули	540	553
	3D-друкований зразок	540	545

Сцинтилятор	Тип сцинтилятора	Положення максимуму рентгенівської люмінесценції, λ_{max} , нм	Час загасання, нс
GAGG:Ce	Неорганічні гранули	547	55
	3D-друкований зразок	547	54
GOS:Pr	Неорганічні гранули	512	3000
	3D-друкований зразок	512	2900
ZnSe:Al	Неорганічні гранули	610	5800
	3D-друкований зразок	610	5400

3.8. Залежність світлового виходу від товщини зразків, гранулометричного складу і концентрації сцинтиляційних гранул.

Зразки 3D-друкованих сцинтиляторів з вмістом (25-60) % за вагою ZnSe:Al для рентгенівської реєстрації були підготовлені, як показано на рис. 3.7. Були протестовані 3D-друковані зразки з товщиною (0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 та 1,2) мм і розміром сцинтиляційних гранул в діапазонах (1-15, 45-63, 63-100 і 100-140) мкм.



Рисунок 3.7. 3D-друковані сцинтилятори з гранулами ZnSe:Al.

Як еталон для вимірювання ми використовували монокристал ZnSe:Al розміром $(20 \times 20 \times 1)$ мм, як показано на рис. 3.8. Товщина еталонного кристалу обумовлена тим, що саме такі розміри є типовими для β -детекторів [130]-[132].



Рисунок 3.8. Ліворуч: монокристал ZnSe:Al . Праворуч: 3D друкований сцинтилятор із гранулами ZnSe:Al .

Залежність світлового виходу від концентрації неорганічних гранул сцинтилятора показано на рис. 3.9. Концентрація неорганічних гранул у філаменті показана на осі X, а світловий вихід наведено на осі Y. Випробовували зразки різної товщини порівнювали їх із зразком монокристалу.

Оптимальний ваговий вміст неорганічних гранул в сцинтиляційному філаменті (за світловим виходом та механічними характеристиками для використання в 3D-принтері) становить (50-60) %. Друк філаментом з масовим вмістом гранул понад 60 % ускладнений, оскільки погіршуються його механічні властивості і філамент кришиться. Друк філаментом з масовим вмістом гранул менше 50 % призводить до зниження світлового виходу при реєстрації іонізуючого випромінювання. Залежність світлового виходу від товщини зразка показана на рис. 3.10.

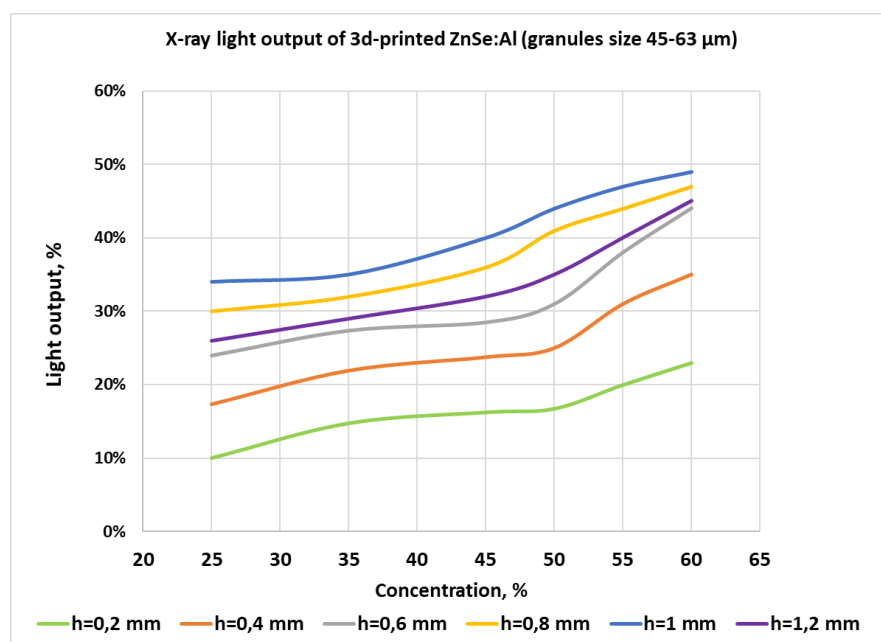


Рисунок 3.9. Світловий вихід під дією рентгенівського випромінювання 3D-друкованих сцинтиляторів з різною концентрацією гранул ZnSe:Al відносно монокристалу ZnSe:Al. Випробовували зразки різної товщини (h) (розмір гранул (45-63) мкм).

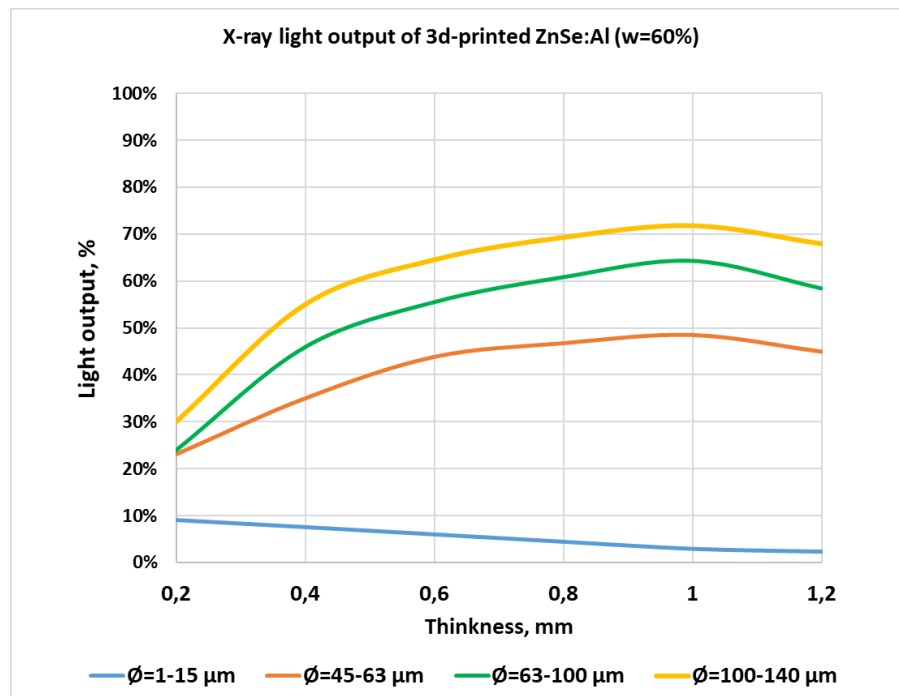


Рисунок 3.10. Світловий вихід під дією рентгенівського випромінювання 3D-друкованих сцинтиляторів різної товщини відносно монокристалу ZnSe:Al ($20 \times 20 \times 1$) мм³. Випробовували гранули різного розміру (Ø) (масовий вміст неорганічних гранул становив 60 %).

Оптимальна товщина зразка становить (0,8-1,0) мм. Максимальний світловий вихід показали зразки товщиною 1 мм, надруковані композиційним матеріалом з гранулами розміром (100-140) мкм – 72 % по відношенню до монокристалу.

3.9. Однорідність світлового виходу при рентгенівському випромінюванні.

Для дослідження рівномірності розподілу неорганічних гранул всередині філамента було надруковано зразок (60 × 100 × 0,3) мм. Для друку було використано філамент з гранулами ZnSe:Al розміром (63-100) мкм і масовим вмістом 30 %. Було вивчено однорідність світлового виходу під дією рентгенівського випромінювання.

Як еталон використовувався монокристал ZnSe:Al розміром (20 × 20 × 0,3) мм, який знаходився біля 3D-друкованого зразка для вимірювання. Товщина еталонного зразка відповідає промисловому зразку виробництва ICMA НАНУ [141]. Візуалізація сигналів, отриманих на цьому зразку, показана на рис. 3.11,а. Нерівномірність світлового виходу зразка визначали як співвідношення сигналів: (максимум-мінімум)/середнє і встановлено таким, що дорівнює 46 %. Однак візуалізація сигналу показала, що значне зниження світловому виході спостерігається на діагоналі надрукованого зразка. Це співпадало з кутом напрямку руху екструдера 3D-принтера при друці, виходячи з чого ми припустили, що висока нерівномірність пов'язана з напрямком ходу сопла екструдера. Тому було вирішено змінити напрямок ходу сопла. Для цього в програмі CreatWare положення зразка на столику змістили на 45 градусів. Таким чином, замість діагонального напрямку ходу сопла ми отримали паралельний. Другий зразок того самого розміру був надрукований з використанням того самого філамента. Візуалізація сигналів, отриманих на другому зразку, показана на рис. 3.11, б.

Нерівномірність другої проби становить 15 %, що, ймовірно, пов'язано з нерівномірністю розподілу та сегрегацією неорганічних гранул всередині філамента.

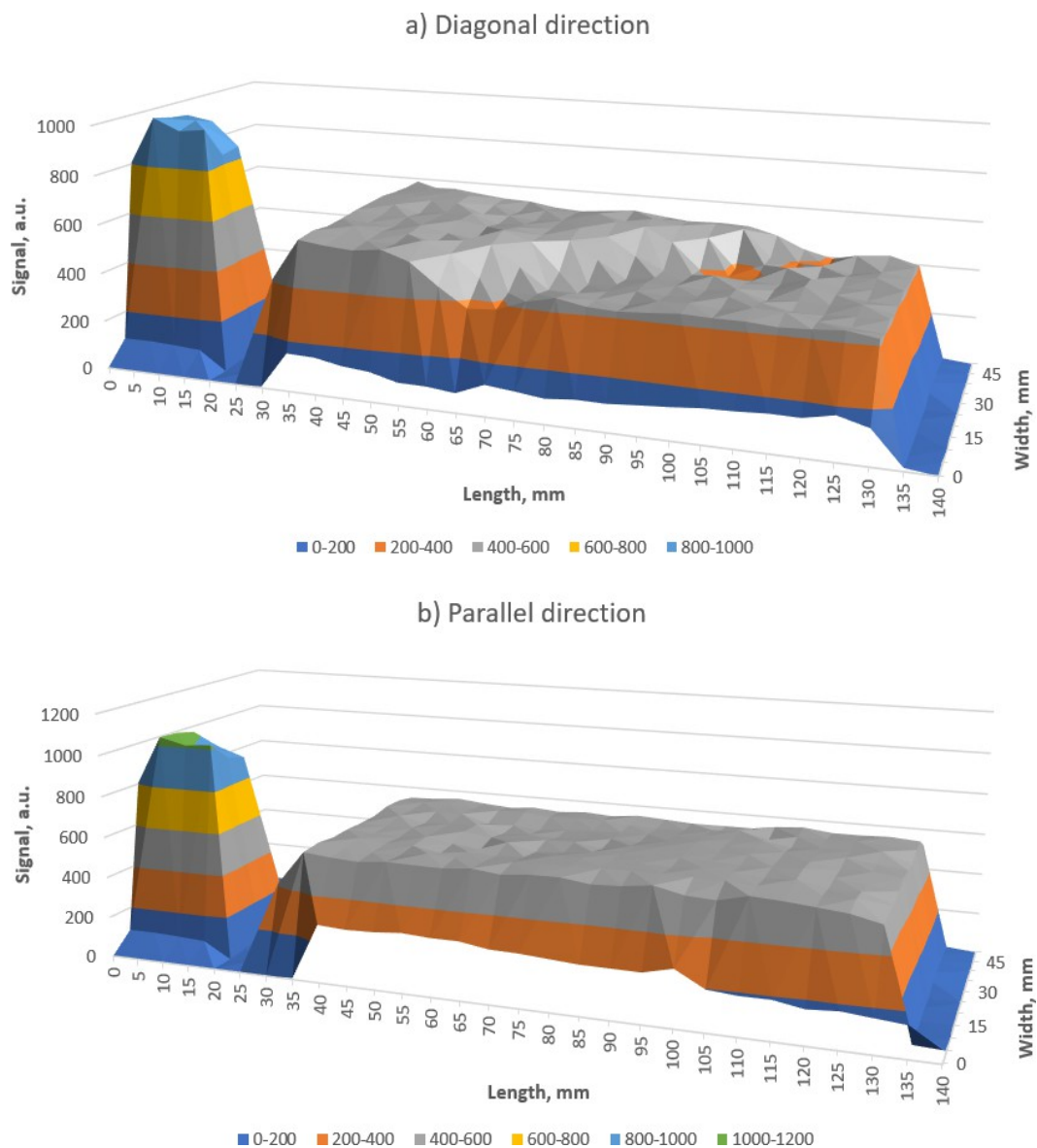


Рисунок 3.11. Рівномірність світлового виходу під дією рентгенівського випромінювання: а) зразок з діагональним напрямком ходу сопла; б) зразок з паралельним напрямком ходу сопла.

3.10. Детектори α - та β -випромінювання. Вплив полімеру сполучного середовища на світловий вихід

3.10.1. Детектори α -випромінювання.

Для реєстрації α -випромінювання на 3D-принтері були надруковані сцинтилятори з неорганічними гранулами ZnSe:Al і ZnS:Ag. Розмір неорганічних гранул ZnSe:Al становив (40-63) мкм. Розмір неорганічних гранул ZnS:Ag, отриманого твердофазним синтезом, становив близько 20 мкм. Розмір 3D-друкованих зразків ($\varnothing 44 \times 0,2$) мм². Масовий вміст неорганічних гранул в композиційному матеріалі становив 50 %. Товщина шару була підібрана так, щоб вміст неорганічних гранул в шарі сцинтилятора був близьким до промислового зразка [44]. Зразки на основі гранул ZnSe:Al друкували з використанням полімерів PS, ABS, SBS та PMMA, як оптичного сполучного. Зразки на основі гранул ZnS:Ag друкували із застосуванням PS як оптичного сполучного. Для порівняння використовувались два еталони: 1) монокристал ZnSe:Al ($\varnothing 44 \times 1$) мм виробництва ICMA [141]; 2) Alpha Detector ZnSe ISMA [44], [141], який складається зі світловоду PMMA ($\varnothing 44 \times 8$) мм та нанесеним шаром порошку ZnSe:Al товщиною 100 мкм з масовою часткою дрібнокристалічного ZnSe:Al у складі сцинтиляційного покриття в 75 %. Розмір еталонного монокристалу обумовлений тим, що саме такі розміри є типовими для β -детекторів [130]-[132]. Як 3D-друковані зразки, так і монокристал ZnSe:Al було з'єднано зі світловодами з PMMA ($\varnothing 44 \times 8$) мм (див. рис. 3.12) для збирання світла аналогічно конструкції Alpha Detector ZnSe ISMA. Бічна поверхня світловодів була обгорнута двома шарами мембрани PTFE. Зразки показані на рис. 3.12.

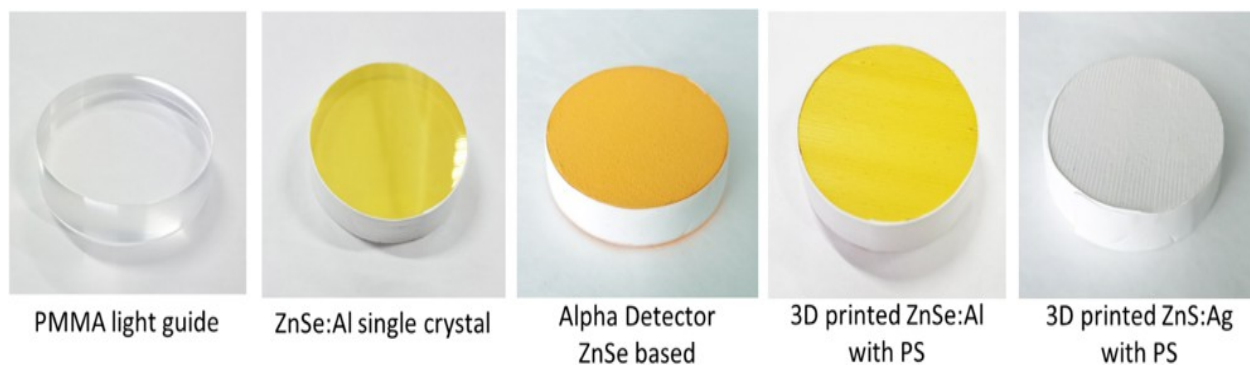


Рисунок 3.12. Світловод із PMMA та зразки для реєстрації α -частинок.

Кожен зразок був опромінений джерелом ^{239}Pu до набору 100 тисяч подій. Світловий вихід визначали за максимумом амплітудного спектру. Серед різних полімерів найкращі результати були отримані з оптичними сполучниками PS та PMMA (див. табл. 3.4). Їх світловий вихід досягає 94 % порівняно з монокристалом ZnSe:Al.

Таблиця 3.4. Відносний світловий вихід 3D-друкованих сцинтиляторів на основі ZnSe:Al та ZnS:Ag з різними пластиками, як оптичними сполучниками під джерелом ^{239}Pu .

Випромінювання, джерело	Полімерна матриця	Сцинтилятор	Відносний світловий вихід, %	Швидкість лічення, %
Альфа-, ^{239}Pu	Монокристал ZnSe:Al		100	100
	α -детектор на основі ZnSe		127	200
	PS	ZnS:Ag	180	100
		ZnSe:Al	94	40
	PMMA	ZnSe:Al	94	40
	ABS	ZnSe:Al	66	20
	SBS	ZnSe:Al	39	10

Слід зазначити, що швидкість лічення цих 3D-друкованих зразків була в 2,5 рази нижчою порівняно з монокристалом. Однак, виявленої швидкості лічення може бути достатньо для промислових детекторів, які використовуються для реєстрації випромінювання високої інтенсивності. Зменшення в швидкості лічення може бути пов'язана зі зменшенням ймовірності взаємодії α -частинок з сцинтиляційним матеріалом, оскільки деякі α -частинки будуть поглинені оптичним сполучником без випромінювання світла. Це також може бути пов'язано з поглинанням і розсіюванням світла в об'ємі 3D-друкованого композиційного сцинтилятора. 3D-друкований зразок ZnS:Ag показує дуже хороший результат – його відносний світловий вихід становить 180 % і швидкість лічення становить 100 % порівняно з монокристалом ZnSe:Al. Спектри реєстрації α -випромінювання з ^{239}Pu показані на рис. 3.13.

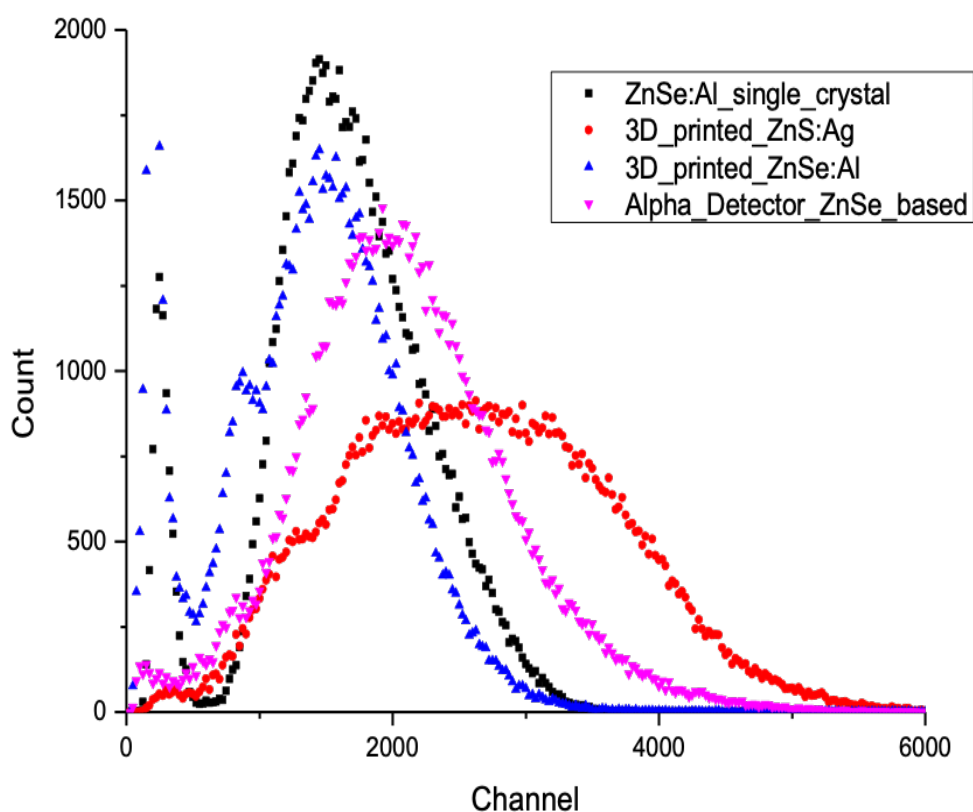


Рисунок 3.13. Спектри реєстрації α -випромінювання (^{239}Pu) 3D-друкованих зразків ZnSe:Al і ZnS:Ag з PS як оптичним сполучником, монокристалом ZnSe:Al і α -детектором на основі ZnSe.

3.10.2. Детектори β -випромінювання

Для детектування β -частинок був надрукований на 3D-принтері зразок на основі гранул неорганічного сцинтилятора ZnSe:Al. Розмір зразка ($20 \times 20 \times 1$) мм. Розмір гранул ZnSe:Al становив (100-300) мкм, концентрація – 50%. 3D-друковані зразки з розміром гранул <100 мкм виявилися слабо чутливими до β -випромінювання. Виготовлення філамента та 3D-друк матеріалом з гранулами >300 мкм ускладнено через швидкий знос деталей екструдера, а також сопел і роликів подачі 3D-принтера. Тому оптимальним для 3D-друку зразків, чутливих до β -випромінювання, є розмір гранул (100-300) мкм. Як еталон використовувався монокристал ZnSe:Al ($20 \times 20 \times 1$) мм. Розмір еталонного монокристалу обумовлений тим, що саме такі розміри є типовими для β -детекторів [130]-[132]. Для β -опромінення світловий вихід визначали за положенням максимуму піку сумарного поглинання конверсійних електронів з енергією 976 кеВ, що відповідає джерелу ^{207}Bi , що було використане. Світловий вихід 3D-друкованого зразка становив 98 % порівняно з монокристалом (табл. 3.5). Спектри реєстрації β -випромінювання (^{207}Bi) наведені на рис. 3.14.

Таблиця 3.5. Відносний світловий вихід 3D-друкованого сцинтилятора на основі ZnSe:Al з полістиролом, як оптичним сполучником під джерелом ^{207}Bi .

Випромінювання, джерело	Полімерна матриця	Сцинтилятор	Відносний світловий вихід, %	Швидкість лічіння, %
Бета- Bi-207	Монокристал ZnSe:Al		100	100
	PS	ZnSe:Al	98	40

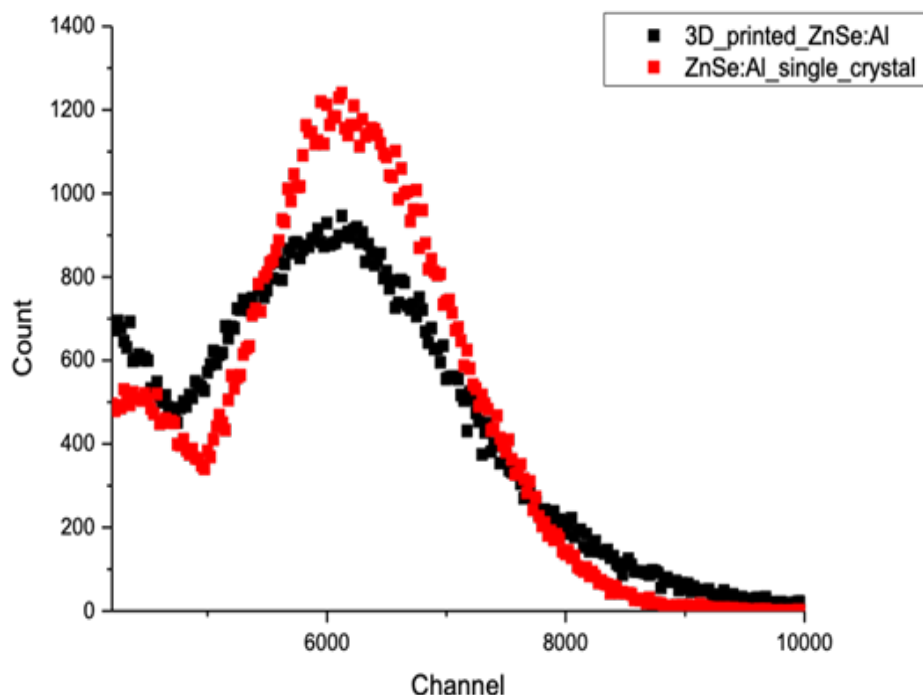


Рисунок 3.14. Спектри реєстрації β -випромінювання 3D-друкованого зразка ZnSe:Al з PS, як оптичним сполучником у порівнянні з монокристалом ZnSe:Al

Отримані результати відповідають параметрам аналогічних детекторів, які отримано за традиційною технологією. Зокрема в [133] показано, що оптимальні функціональні характеристики композиційних α -детекторів досягнуто при використанні гранул ZnSe:Al розміром (40-63) мкм з загальною товщиною шару 50 мкм, а для β -детекторів – гранули розміром (100-140) мкм при товщині шару 700 мкм. В обох випадках композиційний матеріал складається з 80 % гранул ZnSe:Al та 20 % акрилатного лаку.

3D-друк дозволяє друкувати як органічні, так і неорганічні сцинтилятори для одночасної α - та β -реєстрації. Можливі перспективи комбінування органічних і неорганічних сцинтиляторів в детекторі з підвищеною чутливістю реєстрації. Ми надрукували перший прототип комбінованого детектора, який показано на рис. 3.15. Даний зразок створено за технологією друку філаментом, зробленим з органічного сцинтилятора UPS-923A виробництва ISMA, поверх

пластини монокристалу ZnSe:Al. Комбінації різних сцинтиляторів дають змогу досягти унікальних ефектів, і це буде предметом подальших досліджень.

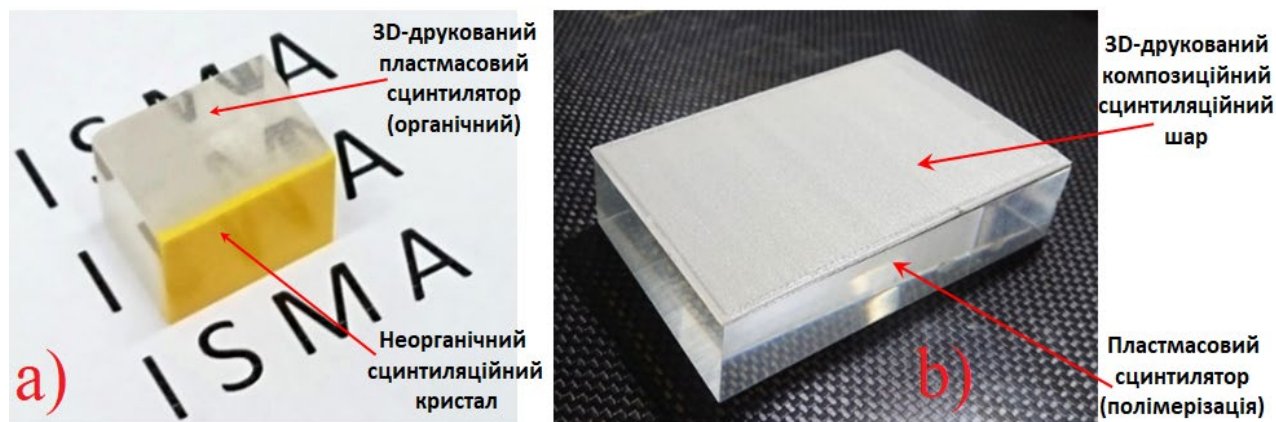


Рисунок 3.15. Перші надруковані на 3D прототипи комбінованих детекторів після постобробки: а) друк пластиковим сцинтилятором по поверхні монокристалу, б) друк композиційним матеріалом по пластиковому сцинтилятору, отриманому методом полімеризації.

3.11. 3D-друк тонких плівок для рентгенівської візуалізації

На основі гранул ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce і CsI:Tl методом FDM 3D-друку отримано плівки для рентгенівської візуалізації, ефективні для реєстрації м'якого рентгенівського випромінювання (20-90) кеВ (рис. 3.16). Розмір гранул до 15 мкм. Такий вибір обумовлено мінімальною висотою шарів друку, які екструдер принтеру формував за один цикл проходження (50 мкм). Композиційні філаменти були виготовлені з додаванням в полімерний сполучник РММА 60 % за масою сцинтиляційних гранул. В якості полімерного сполучника обрано РММА завдяки необхідності більшій механічній міцності тонких плівок. Композиційні плівки отримували товщиною від 0,15 мм до 0,3 мм. Площа плівок (100 × 45) мм². При цьому задовільні результати в реєстрації рентгенівського випромінювання показали лише зразки товщиною 0,15 мм, що обумовлено невеликою проникаючою здатністю м'якого рентгенівського випромінювання в композиційний матеріал.

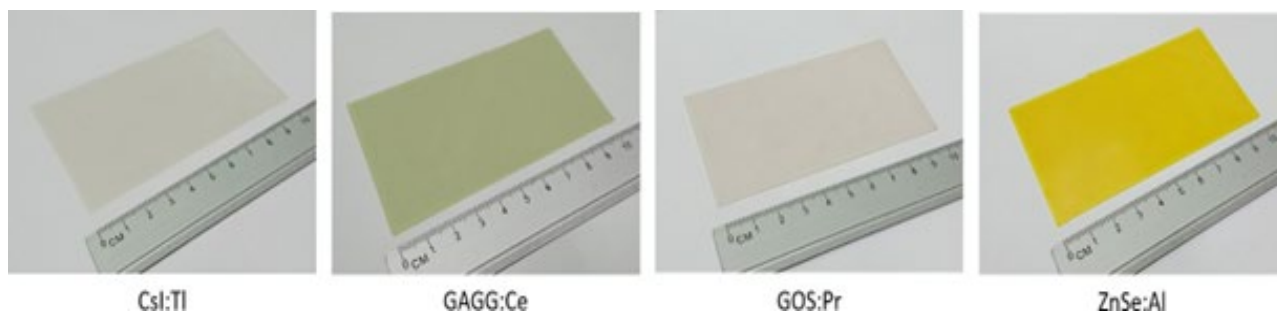


Рисунок 3.16. 3D-друковані зразки для рентгенівської візуалізації.

Як еталон використовували композиційні зразки на основі GOS:Pr (розмір гранул (1-5) мкм), розміром (60 × 40 × 0,10) мм в органічній полісилоксановій матриці, які готували відповідно до [139].

Просторова роздільна здатність цих 3D-друкованих плівок становила від 3,15 пар ліній на мм до 3,35 пар ліній на мм (табл. 3.6). Екрани рентгенівського зображення 3D-друкованих плівок показані на рис. 3.17.

Таблиця 3.6. Просторова роздільна здатність композиційних плівок товщиною 0,15 мм, надрукованих на 3D-принтері

Сцинтилятор	Еталон GOS:Pr	3D-друковані композиційні плівки			
		ZnSe:Al	GOS:Pr	GAGG:Ce	CsI:Tl
Просторова роздільна здатність, пар ліній на мм	3,85	3,15	3,35	3,35	3,15

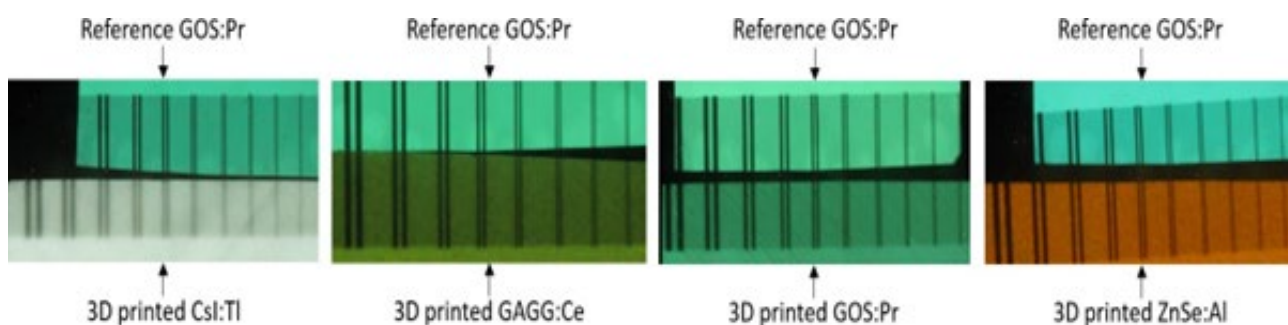


Рисунок 3.17. Екрани рентгенівського зображення 3D-друкованих плівок.

3.12. Висновки до розділу 3

Розроблено метод створення композиційних філаментів для 3D-друку методом FDM на основі наповнювачів гранул сцинтиляційних порошків халькогенідів, кристалів на основі оксидів або галогенідів лужних металів (ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce, CsI:Tl, ZnS:Ag), диспергованих в полімерній матриці оптичного сполучника (PS, PMMA).

Методом FDM 3D-друку виготовлено композиційні сцинтилятори:

- зразки для реєстрації рентгенівського випромінювання розміром $(20 \times 20 \times 1)$ мм та тонкошарові плівки рентгенівської візуалізації розміром $(100 \times 45 \times 0,15)$ мм на основі гранул CsI:Tl, GAGG:Ce, GOS:Pr, ZnSe:Al;
- детектори реєстрації α -випромінювання розміром $(\varnothing 44 \times 0,2)$ мм на основі гранул ZnSe:Al та ZnS:Ag;
- детектори реєстрації β -випромінювання розміром $(20 \times 20 \times 1)$ мм на основі гранул ZnSe:Al;

Визначено оптимальний гранулометричний склад та вміст неорганічних сцинтиляційних порошків у філаментах для FDM 3D-друку, які забезпечують максимальний світловий вихід композиційного матеріалу при збереженні придатності філаменту до друку за механічними властивостями. Для друку сцинтиляторів для реєстрації рентгенівського випромінювання: розмір гранул (100-140) мкм та концентрація (50-60) %; для друку сцинтиляторів для реєстрації α -випромінювання: розмір гранул (20-63) мкм та концентрація 50 %; для друку сцинтиляторів для реєстрації β -випромінювання: розмір гранул (100-300) мкм та концентрація 50 %; для друку тонкошарових плівок для рентгенівської візуалізації: розмір гранул до 15 мкм та концентрація 60 %.

Досліджено вплив оптичного середовища на сцинтиляційні параметри надрукованих зразків. На прикладі композиційного матеріалу з гранулами ZnSe:Al показано, що за рівнем відносного світлового виходу та коефіцієнту пропускання найближчі характеристики до еталону з монокристалу мають композиційні детектори з полімерними матрицями PS та PMMA.

Досліджено просторову роздільну здатність надрукованих методом FDM 3D-друку композиційних плівок для рентгенівської візуалізації на основі гранул ZnSe:Al, GOS:Pr, GAG:Ce та CsI:Tl товщиною 0,15 мм. Роздільна здатність композиційних плівок, отриманих методом 3D-друку, становить від 3,15 пар ліній на мм і до 3,35 пар ліній на мм, що є співставним до показників еталону – промислового зразку для реєстрації м'якого рентгенівського випромінювання (20-90) кеВ на основі порошку GOS:Pr товщиною 0,15 мм (3,85 пар ліній на мм).

На прикладі надрукованого тонкошарового композиційного сцинтилятора на основі гранул ZnSe:Al розміром (60 × 100 × 0,3) мм була показана однорідність світлового виходу по всій поверхні сцинтилятора при рентгенівському випромінюванні.

Показано, що перевагою використання 3D-друку для виготовлення сцинтиляційних елементів є економічна ефективність завдяки можливості повного використання технологічних відходів виробництва монокристалічних неорганічних сцинтиляторів – обрізків та кристалів з дефектами, які в окремих випадках можуть досягати 95 % від вихідного матеріалу при виробництві детекторів з монокристалу та (30-40) % непереробних відходів при виробництві методом композиційного лиття. Використовуючи 3D-друк, можна виготовляти детектори великої площі. Постобробка не потрібна: поверхня готова до з'єднання з ФЕП або SiPM.

Матеріали, що увійшли до цього розділу, опубліковано у роботах автора [1], [13].

РОЗДІЛ 4. 3D-ДРУК ЕЛЕМЕНТІВ АБСОРБЕРУ

Зазвичай детектори гетерогенних калориметрів типу «Шашлик» (sampling-калориметри), які застосовуються в експериментах ФВЕ [48], [53], мають пошарову структуру і складаються з розміщених по чергові шарів сцинтилятора, світловідбивача та абсорбера. Абсорбер в детекторах високих енергій - це шар матеріалу з великою густиною (ρ) і високим ефективним атомним номером (Z_{eff}), в якому відбувається основна частина взаємодій падаючих частинок. Він служить для ініціації та розвитку електромагнітних або адронних злив, переведення енергії первинної частки в каскад вторинних, більш низькоенергетичних частинок. Вимірювання енергії за допомогою електромагнітного калориметра базується на принципі, що енергія, яка вивільняється в матеріалі детектора зарядженими частинками зливи, головним чином, через іонізацію та збудження, пропорційна енергії падаючої частинки.

4.1. Вимоги до абсорберу

У sampling-калориметрах абсорбер визначає глибину, структуру і динаміку ливня, тоді як активні шари лише забезпечують реєстрацію частини вивільненої енергії. Вибір матеріалу і товщини абсорбера задає енергетичну роздільну здатність детектору.

Енергетична роздільна здатність ($\frac{\sigma_E}{E}$) калориметра зазвичай параметризують так [163]:

$$\frac{\sigma_E}{E} = \frac{a}{\sqrt{E}} \oplus \frac{b}{E} \oplus c,$$

де a – стохастичний (stochastic) компонент, b – шум електроніки, c – постійний (систематичний) внесок.

Саме a , обумовлений коливаннями, пов'язаними з фізичним розвитком зливи, залежить від властивостей сцинтиляційних та абсорбційних шарів детектору.

В sampling-калориметрах енергія, що відкладається в активному середовищі (сцинтиляційні шари), коливається від події до події тому що активні шари чергуються з шарами абсорберу. Ці коливання називаються *коливаннями вибіркового зчитування* (N_{ch}) і обумовлені варіаціями кількості заряджених частинок, що проходять через активні шари. Вони є причинами обмеженням енергетичної роздільної здатності sampling-детекторів. Ця кількість пропорційна:

$$N_{ch} \propto \frac{E_0}{t},$$

де E_0 – енергія падаючої частинки, t – товщина поглинаючих шарів.

Внесок *коливань вибіркового зчитування* в енергетичну роздільну здатність має вигляд:

$$\frac{\sigma_E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N_{ch}}} \propto \sqrt{\frac{t}{E_0}}$$

Чим менша товщина t , тим більша кількість разів, коли активні шари відбирають дані зливи (тобто частота вибірки) та кількість виявлених частинок, тим краща енергетична роздільна здатність. Отже, енергетичну роздільну здатність калориметра для відбору проб можна покращити, зменшивши товщину шарів абсорберу.

Фактично всі основні характеристики електромагнітних злив (наприклад, їхні поздовжні та поперечні розміри) залежать від одного параметра – радіаційної довжини X_0 , яка залежить від характеристик матеріалу. Тому іншими базовими параметрами абсорберу, які впливають на енергетичну роздільну здатність – є висока густина та мала X_0 , що залежить від значення атомного номера Z або Z_{eff} для сполук і сумішей.

4.2. Створення sampling-детекторів типу «Шашлик»

Для створення абсорберів sampling-детекторів традиційно використовуються важкі поглинаючі матеріали: свинець [47] залізо [48], мідь [49]-[50], сталь [51], вольфрам [47], уран [52]. Найбільш поширеним у використанні в якості абсорберу є свинець, оскільки він має дуже високу густину ρ (11,34 г/см³), великий атомний номер Z (82) та малу радіаційну довжину X_0 (0,556 см) [164].

Товщина шарів абсорберу та скінтілятора на практиці вибирається відповідно до потреб експериментального застосування та може значно варіюватися (табл. 4.1). Найбільш розповсюдженою є товщина абсорбційного шару зі свинцю від 1 мм до 3 мм.

Таблиця 4.1. Характеристики шарів скінтілятора та абсорберу в калориметрах типу «Шашлик».

Експеримент / Проект	Площа тайлу, мм ²	Скінтілятор		Абсорбер		Джерело
		Матеріал	Товщина шарів, мм	Матеріал	Товщина шарів, мм	
RD36 Shashlik Calorimeter (CERN)	47 x 47	ПС	4	Pb	2	[165]
Shashlik KOPIO experiment	110 x 110	ПС	1,5	Pb	0,35	[166]
ZEUS Forward Plug Calorimeter	24 x 24	ПС	2,6	Pb	15	[167]
Shashlik INFN SCENTT R&D project	30 x 30	ПС	3,3	Pb	3,3	[168]
The LHCb electromagnetic calorimeter	40 x 40	ПС	4	Pb	2	[169]
ALICE EMCAL Shashlik	60 x 60	ПС	1,77	Pb	1,44	[169]

Експеримент / Проект	Площа тайлу, мм ²	Сцинтилятор		Абсорбер		Джерело
		Матеріал	Товщина шарів, мм	Матеріал	Товщина шарів, мм	
FASER calorimeter (на LHCb ECAL)	н/д	ПС	4	Рь	2	[170]
Shashlik ATLAS (toroidal LHC ApparatuS)	н/д	Рідкий аргон	н/д	Рь	1,7-2,2	[169]
Polysiloxane Shashlik R&D	60 x 60	Полі- силоксан	15	Fe	15	[171]
Inorganic-plate Shashlik	24 x 24	CeF ₃ (кристал)	1,5	Tg	2,5	[172]

Одною з ключових проблем, що обмежує енергетичну роздільність шашликових калориметрів та призводить до нелінійності відповіді, є проблема витоку світла і неконтрольоване поширення сцинтиляційного світла між сусідніми шарами (crosstalk). Сучасним рішенням цього питання є індивідуальне покриття кожного тайла світловідбиваючою фарбою (що, з урахуванням сотень шарів тайлів в кожному детекторі є технологічно важкою процедурою), чи застосування дифузійної обгортки кожної пластини світловідбивними матеріалами товщиною (100-200) мкм. Наприклад, в [173] пластини Tyvek товщиною 150 мкм використовується між свинцевими пластинами та сцинтиляторами для дифузного відбиття світла. В цілому, це вирішує проблему crosstalk, однак є складним у виробництві і тягне за собою втрату кількох сантиметрів активного робочого простору в об'ємі детектору.

Основними труднощами у виробництві sampling-детекторів типу «Шашлик» є висока складність технологічного процесу збирання готового модулю. Сцинтиляційні та абсорбційні шари складаються з тайлів малого розміру з отворами (табл. 4.1), які виготовляються окремо на сторонньому виробництві. Пошарова структура включає сотні шарів таких тайлів, нанизаних на десятки WLS-волокон, що потребує трудомісткого процесу збирання та

прецизійного підлаштовування позиціонування кожного шару. Дуже ускладнює процес виробництва і маса таких детекторів, яка може сягати десятків кілограмів (наприклад, детектори типу «шашлик», які використовуються в експериментах LHCb ECAL, мають вагу 30 кг [174]). Приймаючи до уваги те, що зборка детекторів проводиться вручну, трудомісткість процесу значно збільшується.

4.3. Перспектива застосування 3D-друку

Для усунення складнощів багатостадійного виробництва та розробки технології швидкого автоматизованого виготовлення детекторів є перспективним альтернативний метод – 3D-друк. Наші попередні дослідження [175], [176] показали, що пластмасові сцинтиляційні детектори, виготовлені методом 3D-друку в одному технологічному циклі зі світловідбиваючим шаром, не поступаються детекторам виготовленими за традиційними технологіями полімеризації в масі, лиття під тиском або екструзії. Метою досліджень, представлених в цій главі, є створення прототипу абсорбера, придатного для гетерогенного детектора, виготовленого адитивними технологіями. 3D-друк масштабованих модулів, які складаються з декількох шарів сцинтилятора, світловідбивача та абсорбера, що чергуються, дає можливість значно скоротити час і трудомісткість виготовлення детекторів типу «Шашлик».

Існують розроблені технології 3D-друку металевих виробів. Наприклад, SLS/SLM, DMLS, LENS, DMD, EBFFF, MBJ. Наприклад, методом лазерного спікання були отримані блоки абсорбера з вольфраму (рис. 4.1) [177]. Однак, всі вони мають особливості, які обмежують їх використання в сфері виробництва багат шарових сцинтиляційних детекторів. По-перше, всі ці методи дуже дорогі, як з точки зору обладнання, так і процесу формування. Створення деталей відбувається дуже повільно і з високим рівнем енергетичних затрат. По-друге, кожен з цих методів дозволяє виконувати виробництво лише одним матеріалом і лише металом, що не дозволяє виробництво в одному технологічному циклі модулів гетерогенних детекторів, які складаються з абсорбційних, сцинтиляційних та світловідбиваючих шарів.

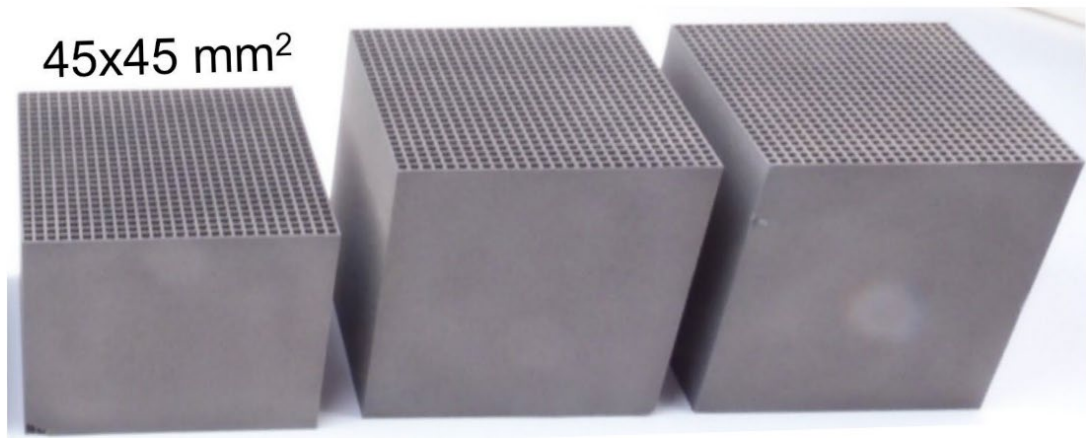


Рисунок 4.1. Модулі-абсорбери SpaCal, надруковані на 3D-принтері [177].

Натомість, технологія FDM 3D-друку вирішує ці питання. Вона є недорогою, простою у виробництві, дає змогу швидко виготовляти вироби з різних матеріалів в єдиному циклі. З іншого боку, метали не є стандартними матеріалами для 3D-друку методом FDM. Хоча подібні експерименти і проводились на модифікованому обладнанні цієї технології [115], однак матеріали, застосовані при цьому, не дозволяють проводити одночасний друк з сцинтиляційними пластиками.

Для вирішення задачі 3D-друку абсорбційного шару в даній роботі було проведено пошук матеріалу та методу, що відповідають вимогам до абсорбера (п. 1.4.1 та 4.1) та є придатними для використання в технології FDM 3D-друку. Для створення абсорбера запропоновано два шляхи:

- 1) друк із застосуванням філаменту з композиційного матеріалу на основі пластикового сполучного з наповнювачем з металевого порошку;
- 2) прямий друк розплавом металу.

4.4. Друк композиційним матеріалом

4.4.1. Вимоги до компонентів композиційного матеріалу

Композиційний матеріал, призначений для абсорбційного філаменту для FDM 3D-друку, виготовляється на основі термопластичного сполучного з металевим порошковим наповнювачем. При цьому потрібно дотримуватись поєднання наступних умов:

1) Металевий наповнювач повинен мати високий атомний номер (Z) та велику густину (ρ) для забезпечення мінімальної радіаційної довжини (X_0) матеріалу.

2) Форма і розміри гранул металевого порошку повинні забезпечувати максимальне наповнення пластикового сполучного порошком металу.

3) Температура нагріву, при якій термопластичний сполучник стає в'язкотекучим, повинна відповідати робочому діапазону температур FDM 3D-принтерів ((150-300) °C [138]). При цьому, композиційний матеріал на його основі повинен бути достатню еластичним і текучим у розплавленому стані, щоб використовуватись для друку.

4) Змішуваність компонентів композиційного матеріалу повинна забезпечувати максимальне входження металевого порошку у полімер і рівномірний розподіл наповнювача по всій масі, що важливо для однорідності властивостей.

У якості металевого наповнювача був обраний вольфрам (W), оскільки цей метал має дуже хороші параметри, що впливають на абсорбційні властивості: густина (19,25 г/см³), атомний номер Z (74) і радіаційну довжину (0,351 см). При таких показниках існує можливість отримання абсорбційних властивостей композиційного матеріалу, наближених до параметрів свинцю, який традиційно використовується в якості абсорбера в sampling-детекторах типу «Шашлик».

Геометрична форма частинок металу, диспергованих у полімерну матрицю, має важливе значення. Коефіцієнт форми частинці (k_e , *коефіцієнт Ейнштейна*) впливає на в'язкість композиції і розподіл напруг у пластиках, наповнених цими частинками [178]. Значення k_e визначається реологічним методом і змінюється від 2,5 для круглих до 5,9 для еліпсоїдних частинок зі відношенням довжин півосей, рівним 10. Зі збільшенням k_e зростають в'язкість і концентрація напруг у наповнених полімерах. Більшість наповнювачів мають неправильну форму частинок. Наповнювачі з кулястою формою частинок характеризуються k_e рівним 2,5; із кубічною формою – 3; лускатої – 5. Відповідно, чим більш округлу форму мають частинки металу, дисперговані в

полімерний сполучник, тим менш в'язким і більш текучим буде композиційний матеріал в стані розплаву полімеру і тим зручніше буде його використання в процесі наплавлення шарів матеріалу при FDM 3D-друці.

Для виготовлення композиційного філаменту для 3D-друку ми використовували порошок вольфраму типу ПВ-1 з розміром гранул до 2 мкм лускатої форми. Подальші експерименти по створенню абсорберів з композиційних матеріалів показали, що використання часток вольфраму круглої форми забезпечує більш щільне пакування, що призводить до зростання густини композиційного матеріалу.

Для вибору полімерного сполучника було перевірено 15 термопластичних полімерів: TPU, PES, PC, PS, HiPS, coPET, PSU, TPE, SBS, ABS, SAN, PPSU, PEN, PMMA, PLA (рис.4.2) на еластичність розплаву методом на основі «Melt Strength Test» [179]. Таким чином вимірювали еластичність розплавленого полімеру при розтягуванні шляхом витягування екструдованої нитки зі зростаючою швидкістю до її розриву. Найбільш еластичними виявлено пластики TPU та SBS.



Рисунок 4.2. Вибір термопластичних полімерів для сполучника композиційного матеріалу абсорберу.

Подальші дослідження змішуваності металевого порошку вольфраму з розплавом цих пластиків показали, що для створення композиційного матеріалу краще підходить TPU.

4.4.2. Виготовлення композиційного філаменту абсорберу

Для 3D-друку методом FDM було розроблено філамент на основі гранул вольфраму розміром до 5 мкм, диспергованих в матрицю термопластичного сполучника TPU відповідно до методу по п. 2.1. Для підвищення еластичності в склад композиційного матеріалу додавали пластифікатор (діоктилфталат).

Теоретично, з принципів щільної упаковки (рис. 4.3, а), якщо прийняти умову сферичної геометрії однорозмірних частинок, максимальний можливий коефіцієнт заповнення простору частками досягне величини 74,05 % [180]. При цьому розрахункова густина композиційного матеріалу з таким наповненням могла б становити до 14,5 г/см³.

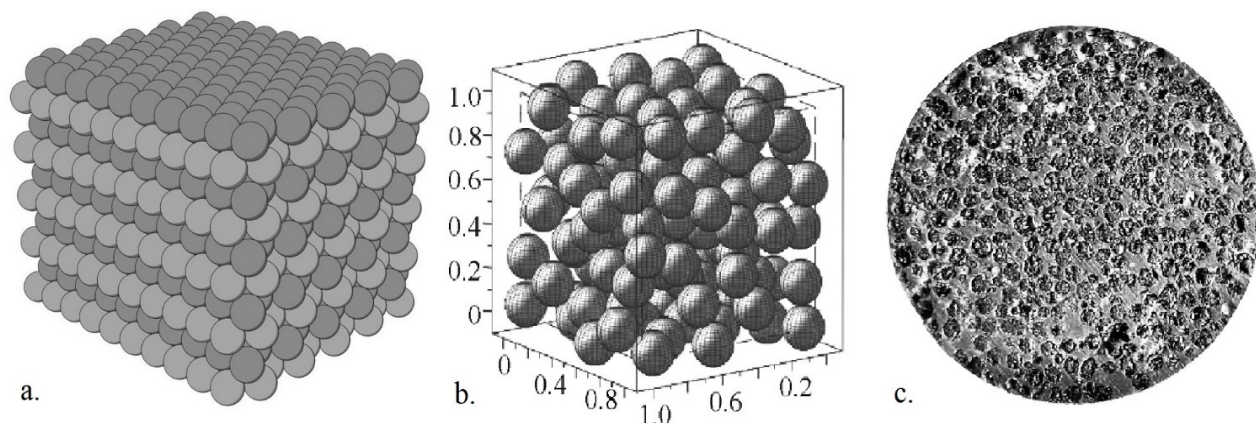


Рисунок 4.3. (а) принцип ідеальної найщільнішої упаковки частинок у просторі (цифра «а» взята з [181]), b) випадкова щільноупакована система монодисперсних частинок і с) приклад розподілу частинок у композиційному матеріалі (цифри «b» і «с» взяті з [182]).

На практиці коефіцієнт заповнення простору сферичними металевими порошками одного розміру досягне величини приблизно (60-64) % за обсягом [183]-[184] і називається межею випадкової щільної упаковки. Спроби заповнення полімеру більшою кількістю рівних твердих частинок призводять до

відсутності еластичності матеріалу та його руйнування. Наші експерименти з порошком вольфраму типу SR-828 показали, що при заповненні проміжків між металевими частинками наповнювачем з мінімальним коефіцієнтом в'язкості (співставним з водою) максимальне ущільнення часток сягає 64 %. Очікується, що при випадковому розподілі частинок (рис. 1 b, c) у в'язкому полімері коефіцієнт заповнення буде значно нижчим.

Так комерційно доступний композиційний філамент Rapid 3DShield Tungsten Filament [185], виготовлений на основі полілактиду (PLA) із вмістом вольфраму до 91.0 % за масою (40 % за об'ємом), має густину до 7,8 г/см³. Розрахункове значення Z_{eff} матеріалу Rapid 3DShield Tungsten Filament становить 35,4. Експериментальні дані, представлені виробником, показують, що деталі, надруковані цим філаментом, мають густину до 6,8 г/см³.

Було проведено низку експериментів зі створення власного філаменту із композиційного матеріалу з високим вмістом порошку вольфраму. Філамент був виготовлений на основі пластикового сполучного (TPU - термопластичний поліуретан) з наповнювачем з металевого порошку вольфраму (W), з додаванням (1,5-3,5) % пластифікатора (діоктилфталат) способом, аналогічним представленому в нашій роботі [111]. На першому етапі в полімерний сполучник було дисперговано 40 % за об'ємом (91 % за масою) порошку вольфраму. Такий склад повторював комерційно доступний аналог і за механічними параметрами відповідав вимогам FDM 3D-друку.

При додаванні в полімерний сполучник було до 45 % за об'ємом (92,7 % за масою) порошку вольфраму, було отримано філамент з густиною матеріалу до 9 г/см³. Такий філамент також показав придатність для FDM 3D-друку.

В наступних експериментах в композиційний матеріал вдалося додати максимум до 48 % за об'ємом (93,5 % за масою) порошку вольфраму. Розрахункова густина такого матеріалу становила 9,8 г/см³. Реальна густина надрукованих деталей склала до 8,0 г/см³. Це говорить про входження в розплав сполучного повітря на поверхні частинок вольфраму та нерівномірності заповнення об'єму розплавом. Дані проведених експериментів друку показують

входження у виріб з композиційного матеріалу до 10 % простору, не заповненого речовиною, $Z_{\text{eff}} \approx 38,9$. При цьому кінцева густина та рівномірність заповнення матеріалом об'єму деталі сильно залежать від умов друку та налаштувань принтера.

Були надруковані тестові зразки у вигляді квадратних пластин зі стороною 20 мм та товщиною 1 мм (рис. 4.4, b). Якість друківаних зразків не забезпечила достатньо рівної поверхні та геометричних допусків деталі. Також повна однорідність заповнення обсягу деталі металевими частинками при використанні такої технології не гарантована.



Рисунок 4.4. а) Виготовлений філамент композиційного матеріалу на основі пластикового сполучного TPU з наповнювачем металевого порошку вольфраму (W) та б) зразки, ним надруковані

Незважаючи на те, що показники розробленого нами філаменту трохи перевищують комерційно доступний аналог: практична густина матеріалу виробів – $8,0 \text{ г/см}^3$ в порівнянні з $6,8 \text{ г/см}^3$ комерційного зразка, а розрахункове Z-ефективне – 38,9 проти 35,4, але все одно отриманий нами композиційний матеріал не може забезпечити альтернативу застосуванню металів, що використовуються зараз як абсорбери гетерогенних детекторів. При цьому сам філамент (рис. 4.4, а) виявився більш пористим, ніж комерційний аналог, і мав

більшу ламкість і менш однорідну структуру. Це може бути пояснено більшим об'ємом твердого наповнювача і використанням порошку вольфраму з гранулами лускатої форми, що призвело до зменшення текучості композиційного матеріалу в розплавленому стані при 3D-друці. Ці особливості обмежують його застосування, як вихідного матеріалу для виробництва абсорбера детектора.

Не слід забувати про відому деградацію полімерних сполучників [186], що використовуються в композиційних матеріалах, та їх невисоку радіаційну стійкість. Така деградація може негативно впливати на термін служби детектора та якість функціональних показників.

У ході роботи ми дійшли висновку про те, що можливості FDM-друку філаментом з композиційного матеріалу на основі пластикового сполучного з наповнювачем металевого порошку можуть бути використані, але є недостатніми для застосування, як виробнича альтернатива свинцю, який поширено використовуються зараз при виготовленні абсорберів для гетерогенних детекторів.

4.5. Друк абсорбера металевим сплавом

Після отримання результатів 3D-друку абсорбера з композиційним філаментом на основі пластикового сполучного з наповнювачем вольфрамового порошку, була проведена розробка друку чистим металевим сплавом. Фактично було використано технологію injection, реалізовану з використанням екструдера FDM-принтера.

Металевий сплав, який застосовується для створення філаменту, повинен мати низьку $t_{пл}$. Це продиктовано тим, що пошарове створення деталі методом FDM передбачає друк металевим розплавом поверх вже сформованих шарів пластикового сцинтилятора та рефлектора. Щоб не пошкодити їх, температура розплаву металу не повинна бути занадто високою. Це накладає обмеження на сплав по верхньому значенню $t_{пл}$. Експериментально встановлено, що при температурі друку, близькій до температури склування полістиролу (105-110) °C [182]-[183] немає деформації попередньо надрукованих шарів. При

підвищенні температури друку вище (160-180) °C спостерігається викривлення полістиролу і поява наповнених газом бульбашок під надрукованим шаром поглинача. За даними роботи [184] в'язкість полістиролу при таких температурах знижується до (103-102) Пуаз, що стає критичним і призводить до деформування деталей, що друкуються.

Ще однією важливою властивістю виробу, створеного методом 3D-друку, є однорідність його структури, яка повинна гарантувати достатню гомогенність властивостей абсорберу в об'ємі. При використанні сплавів така гомогенність забезпечується рівномірним розподіленням хімічних елементів в твердому розчині.

Відповідно до критеріїв, які забезпечують абсорбційні властивості деталей, що друкуються, матеріал для друку з металевого сплаву повинен мати високу густину та малу радіаційну довжину (X_0), що залежить від значення Z -ефективного (Z_{eff}).

4.5.1. Вибір металевого сплаву для друку

Для створення матеріалу поглинача були досліджені сплави, що містять вісмут (Bi), свинець (Pb), олово (Sn) і кадмій (Cd). Склад і параметри сплавів наведені в табл. Таблиця 4.2. Для порівняння наведено параметри традиційних матеріалів, що використовуються для виготовлення поглиначів – свинцю, вольфраму та міді. Видно, що густина досліджуваних сплавів на 9÷15% нижче, ніж у свинцю. Водночас різниця в радіаційній довжині не така значна і для зразка № 4 у табл. Таблиця 4.2 становить лише 6 %. Але запропоновані сплави значно поступаються вольфраму як за густиною, так і за радіаційною довжиною. Однак за тими ж параметрами вони виявляються значно кращими за мідь.

Таблиця 4.2. Склад і параметри сплавів, що досліджувались.

#	Склад, % (за масою)				Густина, г/см ³	Z _{eff} /A	Радіаційна довжина, см	t _{пл} , °C
	Sn	Pb	Bi	Cd				
1	0,121	0,252	0,504	0,131	9,73	0,441	0,618	73
2	0,187	0,250	0,500	0,063	9,64	0,439	0,626	84
3	0,160	0,320	0,520	0,000	9,69	0,424	0,629	98
4	0,173	0,482	0,346	0,000	10,1	0,425	0,605	110
5	0,116	0,531	0,313	0,041	10,28	0,424	0,594	110
6	0	0,455	0,545	0	11,23	0,397	0,558	124
7	0,175	0,475	0,350	0,000	10,09	0,426	0,605	140
8	Pb 100%				11,34	0,396	0,556	327
9	W 100%				19,2	0,403	0,351	3422
10	Cu 100%				8,96	0,457	1,468	1084

Примітка: Побудова фазових діаграм досліджуваних сплавів не проводилась. Проте зауважимо, що різниця між t_{пл} твердих фаз (ліквідус, TL) і остаточної кристалізації сплаву (солідус, TS) для цих сплавів становить до 20 °C.

У даній роботі досліджено механічні властивості розплавів різного складу та їх поведінку під час FDM друку.

Якщо температура друку вище температури ліквідусу, метал залишається рідким під час процесу друку. За таких умов можна добитись утворення рівної поверхні. З іншого боку, друк у цьому режимі не дозволяє виготовляти деталі складної форми.

У режимах друку, коли температура екструдера знаходиться між TL і TS, матеріал, що виходить із сопла, є в'язкою сумішшю твердої та рідкої фаз (різниця між ліквідусом TL і солідусом TS для деяких розглянутих сплавів становить до 20 °C). Збільшуючи в'язкість, він дає можливість отримати деталі більш складної форми, але менш гладку поверхню.

Для друку остаточних прототипів був отобраний зразок сплаву № 3 (табл. Таблица 4.2), оскільки він має досить низьку $t_{пл}$ та не містить кадмію. Присутність кадмію в сплаві виявляється небажаною, оскільки цей метал має виключно високу здатність захоплювати теплові (повільні) нейтрони, що може вплинути на властивості детектування гетерогенного детектору.

Склад 52 % вісмуту, 32 % свинцю і 16 % олова є евтектичним [190]. Точка евтектики забезпечує швидку кристалізацію розплаву і, як наслідок, більш рівномірний розподіл елементів твердого розчину. Це забезпечує однорідність абсорбційних властивостей.

4.6. Процес 3D-друку гетерогенного елемента з абсорбційним шаром

Друк прототипу елемента гетерогенного детектора передбачає почергове створення структури, що складається з трьох шарів: сцинтилятора, відбивача та поглинача в єдиному технологічному процесі трьома різними матеріалами.

Сцинтиляційний шар друкувався філаментом стандартного $\varnothing$ ($1,75 \pm 0,05$) мм, виготовленим в Інституті сцинтиляційних матеріалів раніше дослідженим методом [175], [176] з матеріалу на основі полістиролу з додаванням 2 % (за вагою) паратерфенілу (p-TP), 0,05 % (за вагою) 2,2-р-фенілен-біс(5-фенілоксазолу)) (POPOP) та 5 % (за вагою) діфенілу.

Світловідбиваючий шар друкувався філаментом стандартного $\varnothing$ ($1,75 \pm 0,05$) мм, виготовленим в Інституті сцинтиляційних матеріалів раніше дослідженим методом [176] з матеріалу на основі полістиролу з додаванням 20 % (за вагою) дрібнодисперсного наповнювача TiO_2 і 1,5 % (за вагою) діоктилфталату.

Використовуючи метод, описаний у розд.2.2, було виготовлено філамент, який задовольняв механічні та геометричні вимоги друку, загальною довжиною до 2 м (рис. 4.5, а).

Друк зразків, зображених на рис. 4.5, б), проводився в наступному порядку. Перший шар був надрукований сцинтиляційним полістиролом

(1,5 мм). Потім шар відбивача (0,5 мм). Щоб розплав металу не витікав із зони друку, по периметру пластиковою ниткою надрукували додатковий край висотою 0,5 мм. Поглинаючий шар був надрукований як третій шар. Метал розподілявся у спосіб, подібний до звичайного друку FDM. У цьому випадку весь металевий шар під час друку був у розплавленому стані. Це дозволяє рівномірно розподілити поглинаючий матеріал по всій поверхні деталі. При цьому шар металу міцно з'єднувався із шаром пластику. Між шарами не спостерігалось повітряних проміжків.

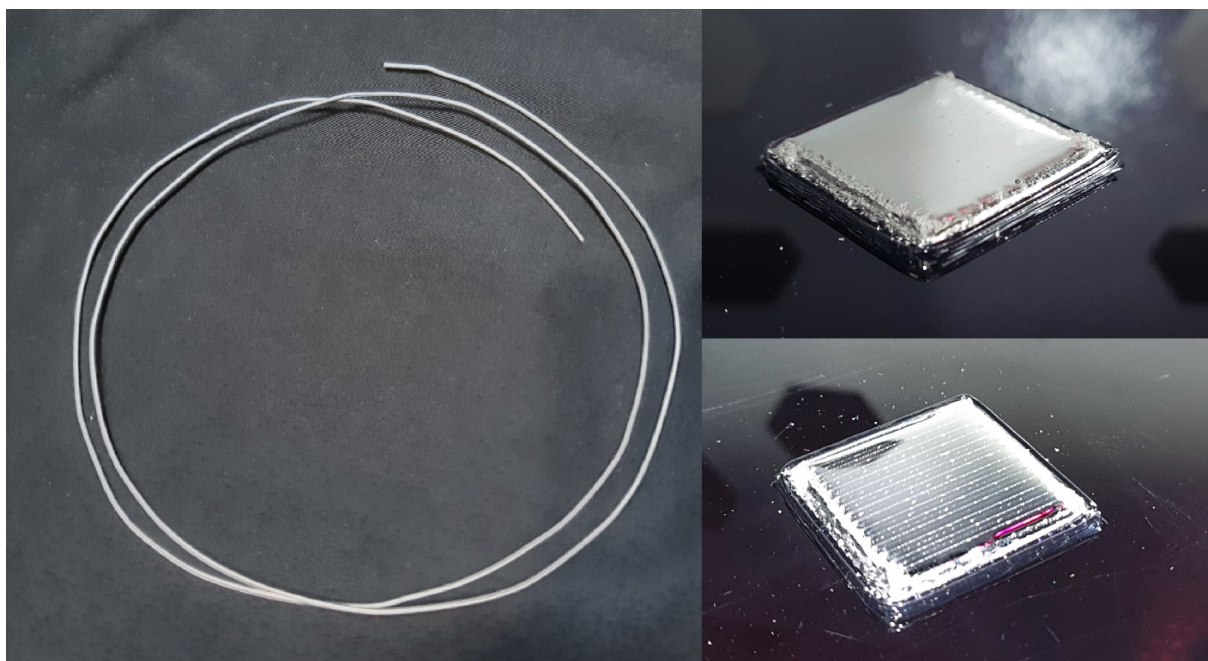


Рисунок 4.5. (а) Металевий філамент $\varnothing (1,8 \pm 0,05)$ мм для друку на FDM принтері; (б) друківані зразки тришарової структури сцинтилятора, рефлектора, металевого поглинача.

4.6.1. Перевірка рівномірності розподілу елементів надрукованих деталей

Рівномірність розподілу елементів у шарі абсорберу вимірювали за допомогою мас-спектрометра відповідно до методики, що вказана в розд. 2.5. Використовували мас-спектрометр ICPMS-2030 LF з ESL NWR213 Laser Ablation System [125]. Для цього проводили розділення речовини сплаву лазерним імпульсом по лініях довжиною 600 мкм (рис. 4.6, а). Розмір лазерної

плями становив 50 мкм, а швидкість сканування становила 10 мкм/с. Енергія лазера була встановлена на 5 %.

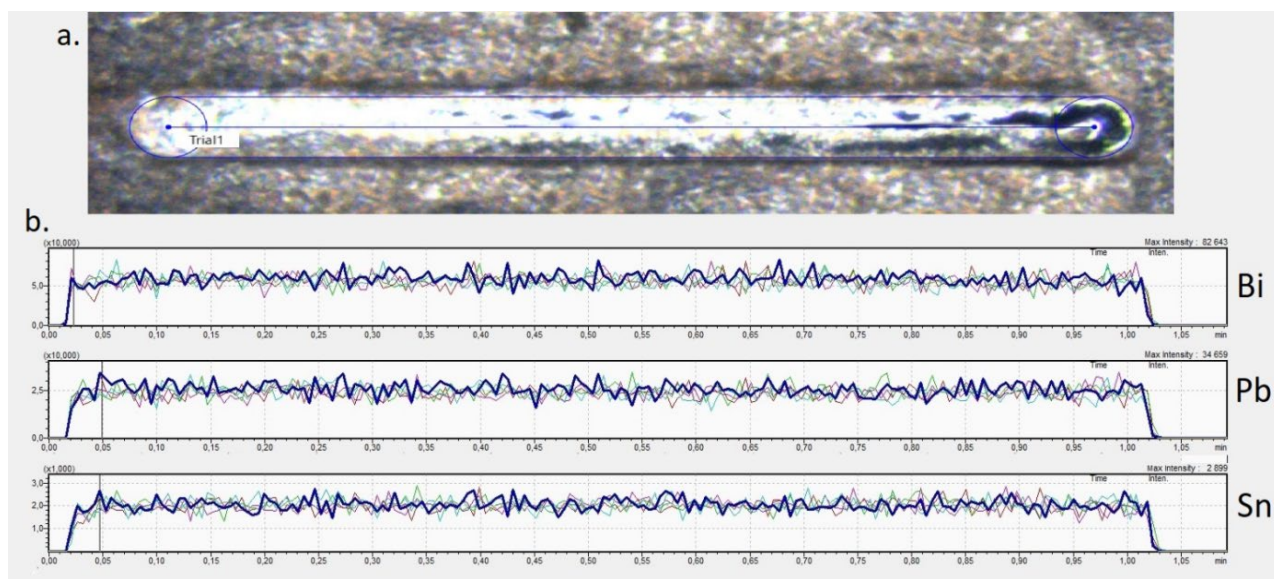


Рисунок 4.6. а) відбір проб матеріалів мас-спектрометрія з лазерною абляцією;
б) Результати вимірювання рівномірності розподілу елементів у середині сплаву.

Внаслідок іонізації об'єму матеріалу в лініях були отримані дані про концентрацію трьох елементів (вісмут, свинець, олово) у кожній точці лінійної вибірки. Результати вимірювань (рис. 4.6, б) показали, що розподіл елементів всередині евтектичного сплаву рівномірний.

4.7. Формування отворів під світловоди

Питання формування отворів для світлопровідного WLS-волокна залишається відкритим, оскільки під час друку весь об'єм металевого шару знаходиться в розплавленому стані.

При проведенні процесу друку неевтектичними сплавами при температурах між ліквідусом (TL) і солідусом (TS), гетерогенна суміш твердої та рідкої фаз у розплаві дозволяла виготовляти деталі складнішої форми. Проте якість отворів діаметром близько 1 мм і гладкість поверхні залишаються

незадовільними: отвори не мають чітку округлу форму, а деталі мають шорстку поверхню зі слідами проходження екструдеру принтера.

Для вирішення цього питання перевірено можливість виготовлення деталі з отворами для WLS-волокна на етапі адитивного формування (рис.4.7). Для цього використовувався метод заливки деталі поверх сцинтиляційної полістирольної плитки. Отвори формували за допомогою формувачів – стрижнів $\varnothing 1,3$ мм з нікелю з фторопластовим покриттям (Ni-PTFE). Після затвердіння розплаву спостерігалось безперешкодне відділення шару металу від стрижнів. При цьому, як і в попередньому випадку, спостерігався міцний зв'язок між шаром металу та шаром пластику. Таким чином, даний метод показав можливість використання стрижнів, покритих фторопластовими матеріалами, для створення отворів для світлопровідних волокон задовільної геометрії.

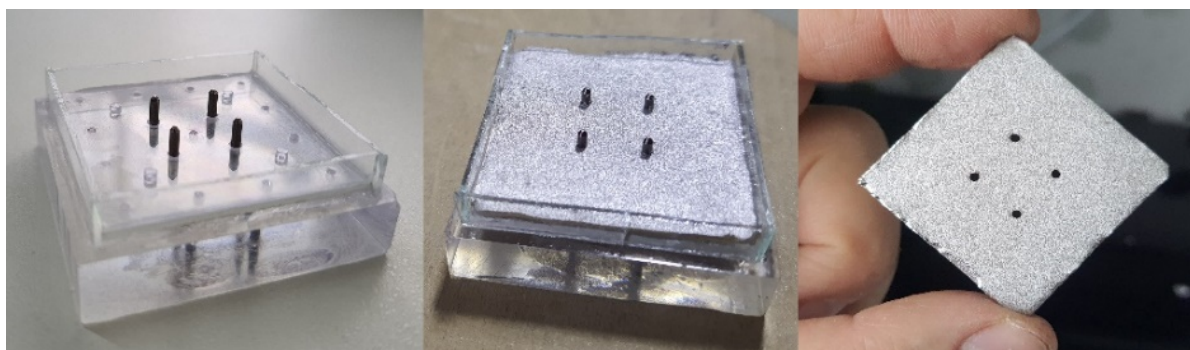


Рисунок 4.7. Зразки металевого абсорбера на полістиролі з формуванням отворів для WLS-волокна.

4.8. Створення прототипу детектору високоенергетичного випромінювання

4.8.1. 3D-друк елементу *sampling*-детектору

За основу дизайну шарів друкованого елементу прийнято зразки тайлів детектору типу «Шашлик» виробництва ІСМА НАН України розміром: для сцинтиляційних шарів – $(40 \times 40 \times 2)$ мм, для абсорбційних шарів – $(40 \times 40 \times 1)$ мм. Для поліпшення енергетичної роздільної здатності елементу,

що друкувався, були прийняті кінцеві розміри шарів ($40 \times 40 \times 0,8$) мм для сцинтиляційних шарів, та ($40 \times 40 \times 0,4$) мм, для абсорбційних шарів.

В даній роботі ми не використовували додатковий світловідбиваючий шар. Оскільки пошарова структура створюється наплавленням металевого шару безпосередньо на полімерний без присутності зазорів між ними, дзеркальна поверхня металевого шару виконує функцію відбивання світла замість шарів дифузного відбивача і перешкоджає витоку світла і неконтрольованому поширенню сцинтиляційного світла між сусідніми шарами (crosstalk). Світловідбивач має невелику густину і не бере участі у поглинанні зливи, також він не є сцинтиляційним матеріалом, тому не бере участі у формуванні сцинтиляційного сигналу. Тому відмова від використання окремих шарів світловідбивача не тільки спрощує конструкцію детектору, але також надає додатковий простір, який вони займають, для збільшення числа активних шарів в кожному детекторі.

Друк зразків (рис. 4.8), проводився в наступному порядку. Перший шар був надрукований сцинтиляційним полістиролом розміром ($41 \times 41 \times 0,8$) мм. Для запобігання витіканню розплаву металевого сплаву із зони друку, по периметру надрукували додатковий край висотою 0,5 мм. Поглинаючий шар був надрукований як другий шар. Метал розподілявся у спосіб, подібний до звичайного друку FDM, однак весь металевий шар під час друку був у розплавленому стані. Це дозволяє рівномірно розподілити поглинаючий матеріал по всій поверхні деталі. При цьому шар металу міцно поєднувався із шаром пластику сплавленням. Між шарами не спостерігалось повітряних проміжків.

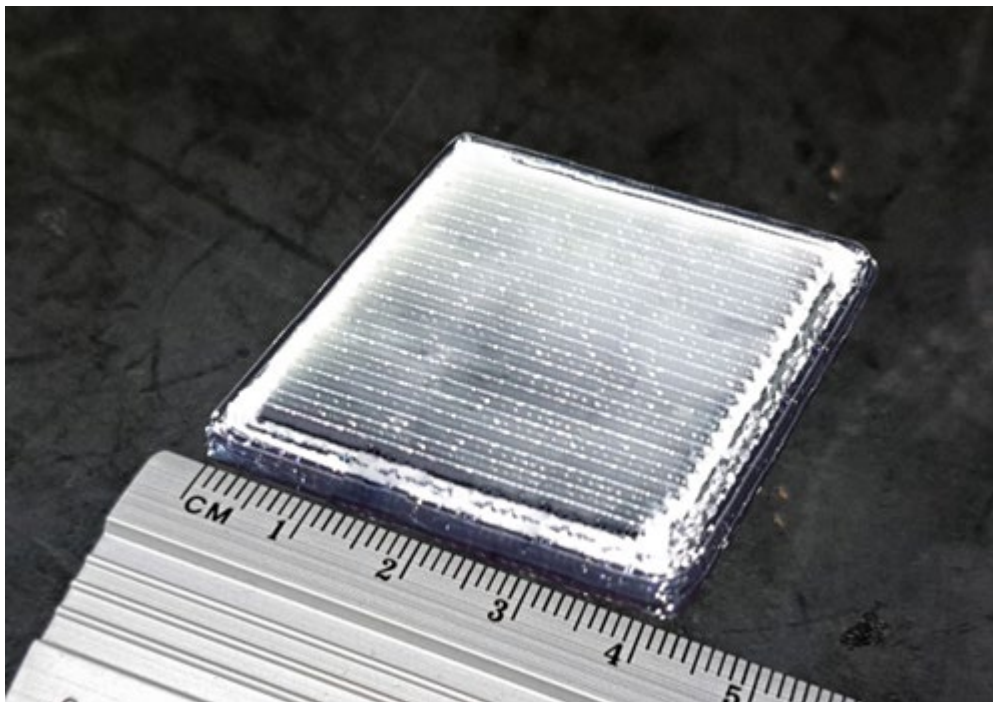


Рисунок 4.8. Надрукований зразок (41 × 41) мм двошарової структури пластмасовий скінтілятор + металевий абсорбер.

За розробленою методикою було надруковано десять пар блоків, кожний з яких складався з двох шарів: скінтіляційного (на основі скінтіляційного полістиролу, аналогічного за складом до UPS-923A), поверх якого надруковано шар металевого абсорберу з евтектичного сплаву (Bi-Pb-Sn). Після цього було доопрацьовано поверхні для геометричної точності, з'єднано за допомогою оптично-прозорої епоксидної смоли та доведено розміри до проектних (40 × 40 × 15) мм. Отриманий багатошаровий модуль складається з 11 шарів абсорберу, між якими розташовано 10 шарів скінтілятора за принципом побудови аналогічно детектору типу «Шашлик» (рис. 4.9, а).

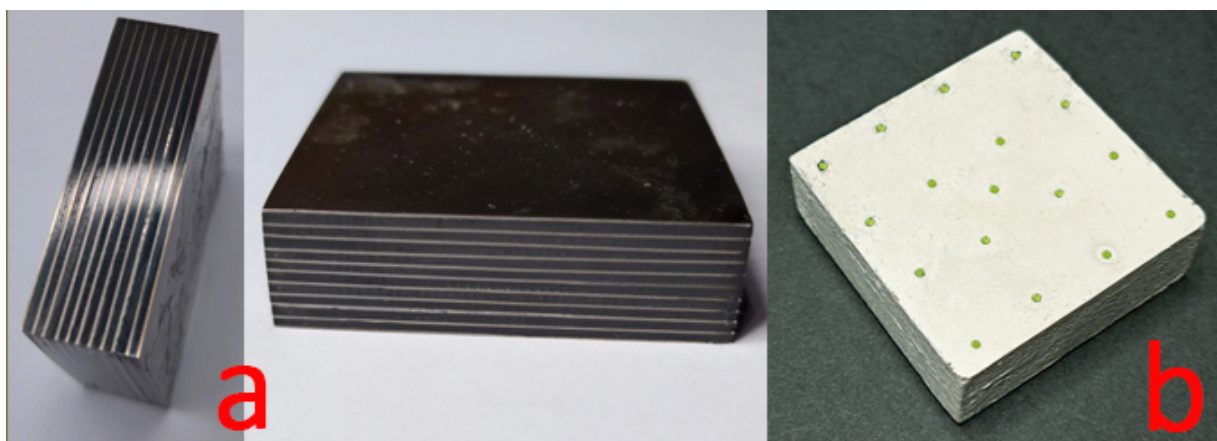


Рисунок 4.9. Прототип сцинтиляційного елемента для реєстрації мюонів а) без отворів під спектрозміщуючі волокна та світловідбивного покриття після постобробки; б) з отворами, WLS волокнами та світловідбивним покриттям.

На наступному етапі зовнішні поверхні модулю було покрито світловідбиваючою фарбою на основі епоксидної смоли та діоксиду титану (33 % за масою). Після цього в отриманому елементі було просвердллено в вертикальній площині 17 отворів $\varnothing$ 1,3 мм під спектрозміщуючі WLS волокна ($\varnothing$ 1,2 мм) аналогічно розташуванню отворів в тайлах промислового зразку детектору типу «Шашлик». В отвори вмонтовано відрізки волокон та зафарбовані світловідбиваючою краскою з одного кінця. Протилежна сторона сендвіча з відкритими світлопровідними каналами була відполірована для створення такої торцевої поверхні WLS-волокон, з якої безперешкодно виходило б світло. Ця сторона сцинтиляційного елемента встановлюється на ФЕП під час експериментів з реєстрацій випромінювання (рис. 4.9, б).

4.8.2. Перевірка реєстрації високоенергетичних часток (космічних мюонів)

Отриманий прототип пошарового комбінованого сцинтиляційного елемента було досліджено в умовах реєстрації високоенергетичних часток (космічних мюонів) відповідно до методики, представленої в п. 2.11, протягом 72 годин. Результати досліджень були порівняні з показниками промислового зразка детектору типу «Шашлик» виробництва ІСМА НАН України (час набору

– 22 години). Результати порівняння (рис. 4.10) підтверджують можливість застосування технології FDM 3D-друку при виробництві комбінованих елементів sampling-детекторів з металевими шарами абсорберу.

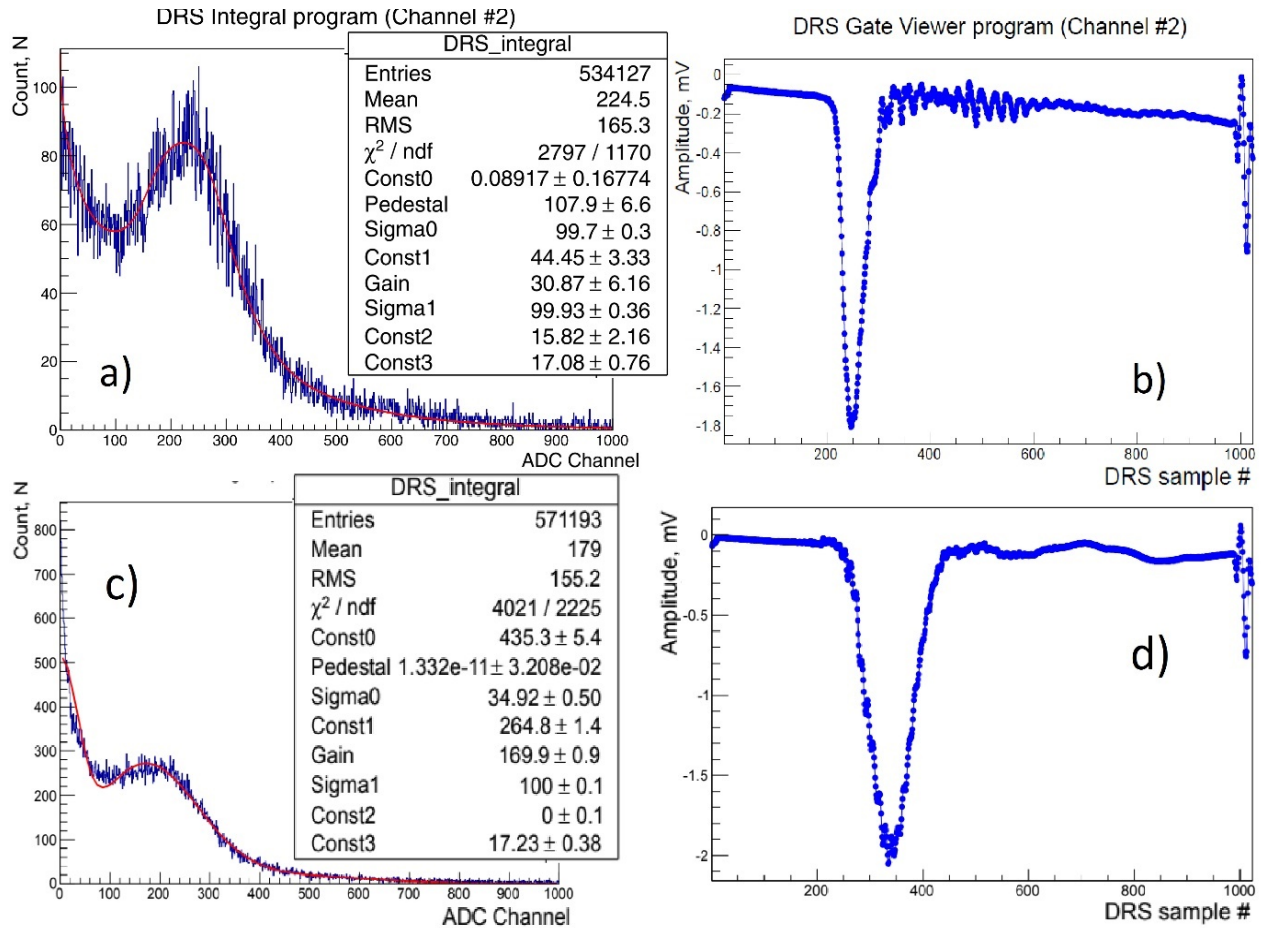


Рисунок 4.10. Порівняння амплітудного спектру відгуку детектора та усередненого імпульсу відгуку прототипу, створеного за допомогою 3D-друку (a, b) та промислового детектора типу «Шашлик» (c, d).

Також даний експеримент показав, що при використанні FDM 3D-друку допускається відмова від використання додаткових шарів світловідбивача, оскільки дзеркальна поверхня металевого шару виконує функцію відбивання світла замість шарів дифузного відбивача і перешкоджає витоку світла і неконтрольованому поширенню сцинтиляційного світла між сусідніми шарами (crosstalk). Це не тільки спрощує конструкцію детектору, але також надає

додатковий простір, який займали світловідбиваючі шари, для збільшення числа активних шарів в кожному детекторі.

4.9. Висновки до розділу 4

Досліджено два підходи до виготовлення абсорбера для гетерогенних детекторів методом FDM 3D-друку:

- розроблено композиційний філамент на основі гранул металевого порошку (вольфрам), диспергованих в матрицю полімерного сполучника (TPU);
- визначено оптимальний склад металевого філаменту с низькою температурою плавлення (евтектичний сплав Bi–Pb–Sn), придатний для виконання прямого друку металом поверх пластмасового шару.

Виготовлено композиційні філаменти, в яких в полімерний сполучник було дисперговано від 40 % за об'ємом (91 % за масою) до 48 % за об'ємом (93,5 % за масою) порошку вольфраму. Максимальна досягнута густина такого матеріалу становить 8-9,8 г/см³, розрахункова оцінка Z-ефективного – до 38,9, що перевищує показники доступних комерційних аналогів на (10-15) %. Отриманим філаментом надруковано зразки абсорберу (20 × 20 × 1) мм. Встановлено, що підвищення вмісту твердих гранул в полімерній матриці матеріалу обмежує його використання для створення філаментів для FDM 3D-друку завдяки погіршенню механічної міцності, втраті однорідності структури та високій ламкості.

Створено філамент для 3D-друку абсорбційних шарів методом FDM на основі легкоплавких металевих сплавів (Bi–Pb–Sn). Підібраний сплав (52 % Bi, 32 % Pb, 16 % Sn) має $t_{пл} \approx 98$ °C, високу густину (~9,7 г/см³) і рівномірно кристалізується, що забезпечує стабільні абсорбційні властивості. Розрахункова оцінка Z_{eff} – 78,8. З використанням отриманого філаменту вперше розроблено метод адитивного формування тришарових структур: сцинтиляційного шару, світловідбивача та металевого абсорбера, що друкуються послідовно в єдиному технологічному процесі. Досягнуто якісне зчеплення між шарами без утворення повітряних прошарків.

Запропоновано метод створення отворів під світловоди (WLS-волокна) з використанням металевих стрижнів з PTFE-покриттям, який забезпечує точну геометрію та чистоту поверхні каналів у металевому шарі.

Запропоновано новий спосіб створення елементів гетерогенного детектору для sampling-калориметрів типу «Шашлик» з використанням технології FDM 3D-друку. Виготовлено працездатний елемент з 10 шарів сцинтилятора та 11 шарів абсорбера, який досліджено в умовах реєстрації космічних мюонів. В подальшому такі елементи, що складаються з десятків шарів, можуть використовуватись при створенні великогабаритних sampling-детекторів методом укрупненої збірки, що дозволить скоротити час, вартість та трудомісткість процесів виробництва калориметрів.

Показано, що перевагами використання 3D-друку для виготовлення сцинтиляційних елементів є автоматизація процесу та простота виготовлення прототипів. Технологія 3D-друку дозволила значно скоротити трудомісткість процесу та забезпечила можливість формування багат шарових структур заданої геометрії з використанням трьох різних типів матеріалів (пластмасовий сцинтилятор, композиційний світловідбивач і композиційний чи металевий абсорбер) в єдиному технологічному циклі.

Матеріали, що увійшли до цього розділу, опубліковано у роботах [2], [5], [8], [11] та отримано патент України на корисну модель [6].

РОЗДІЛ 5. 3D-ДРУК НЕЙТРОНЧУТЛИВИХ ДЕТЕКТОРІВ

Детектори нейтронів знаходять застосування у сфері безпеки (запобігання радіологічним загрозам), в атомній енергетиці (реакторний моніторинг), медицині (МРТ), промисловості (каротаж нафтогазових свердловин), матеріалознавстві (нейтронна радіографія і неруйнівний контроль матеріалів), у фундаментальних дослідженнях у галузі ядерної та конденсованої фізики та ін. [69]- [74].

Одна з головних труднощів у детектуванні нейтронів полягає в їхній нейтральності: вони не взаємодіють електромагнітно, тому пряме виявлення неможливе. Натомість використовуються непрямі методи, де нейтрони викликають ядерні реакції, що ведуть до утворення заряджених частинок або гамма-випромінювання, які потім реєструються. Наприклад, для теплових нейтронів (енергія $< 0,1$ еВ) поширено використовуються реакції типу $^3\text{He}(n,p)$ або $^{10}\text{B}(n,\alpha)$, де утворюються протони або α -частинки. [191].

Переважну більшість детекторів в сучасному світі складають газові пропорційні детектори, побудовані на основі ізотопу ^3He чи трифториду бору (BF_3). Такі традиційні методи мають відомі проблеми з використанням. В першу чергу це рідкісність та висока вартість ізотопу ^3He , потреби в якому зросли за останні роки в десятки разів на фоні відсутності зростання виробництва, а ціни перевищують 20000 доларів за літр (до 20 млн. доларів за кг) [192]. Використання BF_3 не вирішило проблему з ^3He і зараз використання BF_3 у нових детекторах практично повністю припинено через його екстремальну токсичність та корозійну агресивність [193]-[194].

5.1. Сцинтиляційні елементи для реєстрації теплових нейтронів на основі ZnS:Ag /конвертер

Обмеження у використанні газових пропорційних детекторів обумовлює необхідність впровадження альтернативних детекторів теплових нейтронів, зокрема твердотілих сцинтиляційних детекторів. Зазвичай такі детектори містять нейтронні конвертери - ізотопи, здатні до ефективного поглинання

нейтронів. Принцип роботи суміші сцинтилятор/конвертор базується на взаємодії нейтронів з ядрами атомів, що мають великий перетин захоплення теплових нейтронів. У результаті цієї взаємодії відбувається розпад ядра з випромінюванням α -частинки, які взаємодіють з чутливим до них сцинтилятором (наприклад, ZnS:Ag), а сигнал від цієї взаємодії реєструється (ФЕП, SiPM).

Серед найпоширеніших нейтронних конвертерів особливу увагу приділяють ізотопам літію-6 та бору-10 [86]. Хоча ^{10}B і поступається ^6Li за енергію реакції, він характеризується: більшим перетином захоплення нейтронів та набагато більшим вмістом ізоотопу ^{10}B у природному борі (становить близько 20 % проти 7,5 % ^6Li у природному літії), що дає можливість використання природного бору без додаткового збагачення (табл.5.1).

Таблиця 5.1. Порівняння характеристик матеріалів реєстрації теплових нейтронів [195].

Ізотоп	Агрегатний стан	Перетин захоплення (барн) при 25 MeV	Енергія реакції, MeV	Вміст ізоотопу в природному елементі, %
^3He	Газ	5330	0,765	0,00014
^6Li	Твердий	940	4,78	7,6
^{10}B	Твердий	3840	2,79	19,9

Одними з розповсюджених нейтрончутливих сцинтиляційних матеріалів для твердотільних детекторів є суміші ZnS:Ag та конвертору теплових нейтронів. Це обумовлено характеристиками матеріалу:

- Найвищий світловий вихід ZnS:Ag серед усіх неорганічних сцинтиляторів для α -частинок (до 100000 фотонів/MeV) [196];
- Дуже низька чутливість до γ -фону (n/γ -розділення $>10^7$) [197];
- Швидкий час загасання сцинтиляцій ZnS:Ag ≈ 200 нс [198];

- Простота виробництва (порошкове нанесення, лиття, композиційні матеріали) [199].

Як конвертери теплових нейтронів використовують сполуки, що містять ізотопи ${}^6\text{Li}$ або ${}^{10}\text{B}$, які мають великий перетин захоплення нейтронів та здатні розпадатися з випромінюванням α -частинки.

Широке розповсюдження отримали пошарові детектори, в конструкції яких тонкі (100-250) мкм сцинтиляційні шари чергуються із світлопровідними, що обумовлює високу ефективність реєстрації та нечутливість до γ -фону при збереженні компактних розмірів [42], [200]-[201].

Ефективність реєстрації теплових нейтронів сцинтиляційного матеріалу залежить від вмісту нейтрончутливого ізотопу в конверторі. Чим більша концентрація ізотопу, тим більшу частину нейтронів буде конвертовано в α -частинки. Вміст ізотопу ${}^6\text{Li}$ у природному літію складає 7,5 %, тому сцинтиляційний матеріал на основі ${}^6\text{Li}$ потребує додаткового збагачення. Це ускладнює процес виготовлення матеріалу. Вміст ізотопу ${}^{10}\text{B}$ у природному борі складає 20 %, тому у роботі як конвертор теплових нейтронів вибрано борвмісну сполуку.

У роботі [73] отримано сцинтиляційний матеріал для реєстрації теплових нейтронів – $\text{ZnS:Ag}/{}^{10}\text{B}_2\text{O}_3$, що включає змішування ZnS:Ag з борною кислотою (H_3BO_3) у співвідношенні (4:10). Отримують детектор у вигляді пластини завтовшки 0,5 мм. Ефективність реєстрації теплових нейтронів складає 29 %.

У цій же роботі було отримано сцинтилятор для реєстрації теплових нейтронів на основі суміші порошків H_3BO_3 і ZnS:Ag у співвідношенні (7:3) у вигляді склоподібної пластини завтовшки (0,9-1,0) мм. Ефективність реєстрації теплових нейтронів отриманого сцинтилятора складає 37,4 %.

Проте недоліком обох наведених способів є необхідність додаткового збагачення борної кислоти ізотопом ${}^{10}\text{B}$ для більш ефективної роботи, що дуже збільшує вартість виробництва сцинтилятора.

Автори [78] одержали сцинтиляційний матеріал для реєстрації теплових нейтронів, що включав використання готового люмінофору ZnS:Ag і борної

кислоти у співвідношенні (2:1), подальше спікання одержаної суміші з отриманням оксиду бору, дроблення і розділення її по фракціях.

Загальними недоліками пошарових твердотільних детекторів є те, що технологія їх створення базується на складному багатоетапному виробництві із застосуванням переважно ручного виготовлення. Процес включає виготовлення суміші сцинтилятор/конвертер, вирізання світлопровідних шарів, поетапне покриття кожного шару сцинтиляційною сумішшю та склеювання отриманих модулів. З урахуванням часу полімеризації оптично-прозорих полімерних сполучників (епоксидна смола, полісилоксани тощо), для створення одного багат шарового детектору витрачається до кількох днів. Також окремим питанням стає повторюваність результатів, яка може бути залежною від фактору виконання роботи людиною.

5.1.1. Приклад виготовлення традиційним методом сцинтиляційного елемента для реєстрації теплових нейтронів на основі ZnS:Ag/карборан

Як боровмісний конвертер зазвичай використовують борну кислоту (H_3BO_3) чи оксид бору (B_2O_3) [77]-[78]. Для підвищення ефективності реєстрації нейтронів необхідно підвищувати вміст нейтрончутливого ізотопу в конвертері.

Для прикладу виготовлення традиційним методом сцинтиляційного елемента для реєстрації теплових нейтронів, в якості конвертера ми синтезували дикарба-косо-додекаборан(12), або карборан ($\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$), загальний вміст бору в якому досягає 75 %, а частка ізотопу ^{10}B – приблизно 15 %. Це дозволяє збільшити концентрацію нейтрончутливого ізотопу більш ніж удвічі по відношенню до B_2O_3 . До того ж, виготовлення даного матеріалу не потребує великих температур, що спрощує виробництво.

Виготовлення сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag/карборан здійснюється згідно з методиками, наведеними в п.п. 2.6-2.8 цієї роботи.

Середня довжина вільного пробігу α -частинок у твердому тілі складає від одного до декількох десятків мікрон (наприклад, в оптично-прозорому пластику CR-39 (PADC) густиною $1,37 \text{ г/см}^3$ довжина вільного пробігу α -частинок від ^{241}Am

дорівнює 29 мкм [202]). Ця довжина визначає товщину шару нейтрончутливої речовини, що вкриває частинки сцинтилятора ZnS:Ag, при якій досягається максимальна ефективність реєстрації нейтронів. Якщо товщина шару більша за оптимальну, то не всі α -частинки зможуть досягнути сцинтилятора, а якщо менша, то кількості атомів ^{10}B може не вистачити для захоплення всіх нейтронів. В обох випадках буде зменшуватися ефективність реєстрації нейтронів. Тобто ця товщина шару і визначає оптимальне співвідношення ZnS:Ag і боровмісної сполуки.

Отже, ефективність реєстрації нейтронів визначається співвідношенням сцинтиляційного та нейтрончутливого компонентів у суміші.

У роботі отримано нейтрончутливі сцинтиляційні матеріали ZnS:Ag/карборан з різним співвідношенням сцинтилятора та конвертору і визначено їх ефективність реєстрації нейтронів. Вимірювання ефективності реєстрації теплових нейтронів проводили відповідно до п. 2.10. Ефективність реєстрації для різних складів наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2. Ефективність реєстрації теплових нейтронів для різних складів сцинтиляційних матеріалів у шарі товщиною 200 мкм

№	Склад сцинтиляційного матеріалу, мас. %		Ефективність реєстрації теплових нейтронів η_n , %
	ZnS:Ag	Карборан	
1	97	3	22,4
2	93	7	43,25
3	86	14	49,2
4	80	20	32,3
5	75	25	25,6

Експериментально було встановлено, що максимум ефективності реєстрації нейтронів 49,2 % (табл. 5.2) досягається при вмісті карборану в сцинтиляційному матеріалі на рівні 14 мас. %.

З використанням сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag/карборан було виготовлено багатошаровий детектор теплових нейтронів (рис. 5.1). Детектор

складається з трьох шарів поліметилметакрилату, що чергуються з чотирма шарами сцинтиляційного матеріалу із суміші порошку сульфід цинку, активованого сріблом, та конвертора нейтронів карборану, диспергованого у прозорій полімерній матриці, яка покрита з п'ятих сторін світловідбиваючим матеріалом із PTFE.

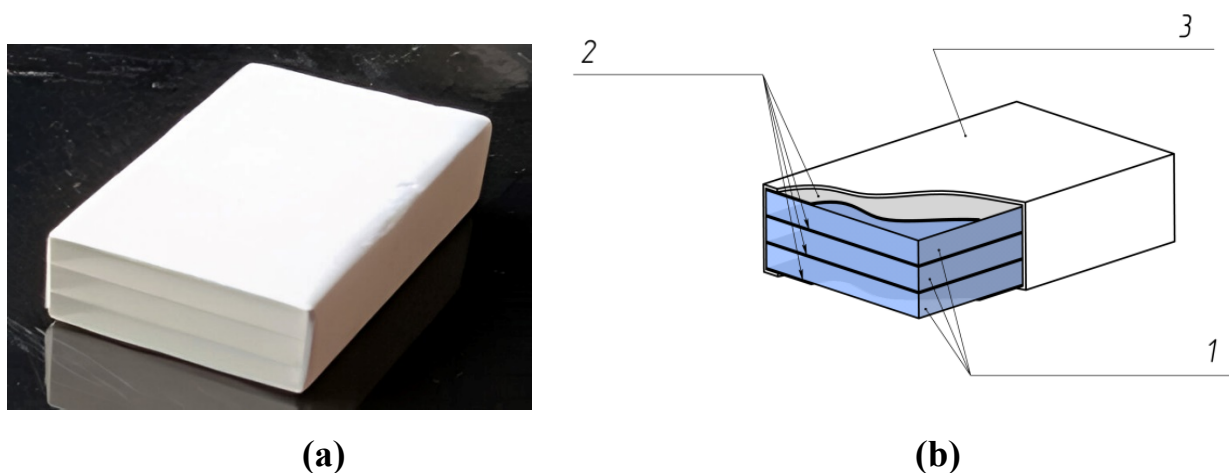


Рисунок 5.1. Схема (а) та фото (б) сцинтиляційного елемента для реєстрації теплових нейтронів: 1 – світловод з поліметилметакрилату; 2 – шар сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag/карборан, диспергованого в прозорій полімерній матриці; 3 – світловідбиваюча плівка з PTFE.

Для виготовлення сцинтиляційного елемента з листа поліметилметакрилату (органічного скла, ПММА) вирізають пластини світловодів розміром $(44 \times 29 \times 3)$ мм та полірують поверхні, які будуть контактувати з шарами сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag/карборан.

Для створення одного сцинтиляційного шару 0,42 г (70 мас. %) сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag/карборан диспергують у 0,18 г (30 мас. %) оптично прозорого двокомпонентного епоксидного клею. Отриману суміш витримують під вакуумом для видалення бульбашок повітря, та наносять рівномірно на світловод за допомогою напрямних обмежувачів, після чого зверху розміщують інший світловод, формуючи сцинтиляційний шар товщиною 200 мкм, який залишають для отвердження при нормальних умовах на 24 години. Таким же способом формують наступні шари. Потім сцинтиляційні

шари наносять на дві зовнішні поверхні світловодів і залишають для затвердіння.

Виготовлену багат шарову конструкцію шліфують і полірують з усіх торцевих сторін, після чого її загальний розмір складає близько $(40 \times 25 \times 9,8)$ мм. Отриману заготовку сцинтиляційного елемента з п'яти сторін покривають двома шарами світловідбиваючої плівки з PTFE товщиною 200 мкм; шосту сторону (меншу торцеву) залишають вільною.

Поліровані пластини поліметилметакрилату виконують роль уповільнювача та ефективного світловоду для виводу сцинтиляційного сигналу на ФЕП. Створена конструкція детектору з чотирма шарами сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag/карборан має ефективність реєстрації теплових нейтронів на рівні 85 %, що перевищує сучасні аналоги багат шарових детекторів.

Час створення сцинтиляційного елемента з 7 шарів склав більше чотирьох діб, враховуючи вирізання та підготовку світлопровідних шарів, виготовлення композиційного матеріалу, поетапне покриття композиційним матеріалом шарів світловодів та полімеризацію, постобробку та покриття світловідбивним матеріалом.

5.2. Виготовлення методом FDM 3D-друку сцинтиляційного елемента для реєстрації теплових нейтронів на основі ZnS:Ag/B₂O₃

Основними проблемами описаного традиційного методу створення сцинтиляційного елемента стали трудомісткість і складність виконання. Як було зазначено, процес виготовлення елемента з чотирма шарами сцинтилятора зайняв більше чотирьох діб ручного виробництва. Тому подальші роботи ми провели в напрямку використання новітніх адитивних технологій для створення аналогічних детекторів. Спираючись на досвід попередніх робіт [111], [32], ми використали метод FDM 3D-друку, оскільки лише він забезпечує можливість формування об'єктів кількома різними матеріалами в єдиному циклі. Низька вартість обладнання і процесу виробництва, простота і висока швидкість створення виробів, автоматизація процесу і відсутність фактору виконання

роботи людиною – вирішують складності виготовлення багатошарових детекторів.

Дана робота присвячена дослідженню можливості створення сцинтиляційних елементів з двох різних (як за теплофізичними так і за функціональними властивостям) матеріалів в єдиному технологічному процесі.

Карборан показав себе, як винятковий матеріал у якості конвертера нейтронів. Однак, приймаючи до уваги надто велику складність і вартість процесу синтезу карборану, подальші дослідження способу виготовлення пошарових детекторів методом FDM 3D-друку ми провели на більш доступному аналогу сцинтиляційного матеріалу, що містить ізотоп ^{10}B в якості конвертера - $\text{ZnS:Ag/B}_2\text{O}_3$, процес отримання якого розглянуто в [78]. Це є виправданим, оскільки природний вміст ізотопу ^{10}B в ньому складає 6,3 %, що дозволяє використовувати оксид бору без додаткового збагачення в якості конвертера для реєстрації нейтронів.

Технологічна послідовність отримання детектора включає такі етапи: 1) отримання сцинтиляційного матеріалу (гранул ZnS:Ag , покритих конвертером B_2O_3) через твердофазний синтез люмінофору згідно з п.п. 2.7 та його покриття конвертером за п. 2.9; 2) отримання сцинтиляційного та світлопровідного філаментів; 3) друк сцинтиляційного елемента на FDM принтері.

5.2.1. Отримання філаментів для 3D-друку

При створенні сцинтиляційних елементів з двох різних матеріалів за технологією FDM доцільно використовувати полімерні матриці, що мають близькі теплофізичні характеристики. Найкращим рішенням є використання одного полімеру як для світлопровідного шару, так і для оптично-прозорого сполучника матриці композиційного сцинтиляційного матеріалу. Це обумовлено більш якісним сплавленням шарів з одного матеріалу, так і оптимальними умовами переходу світла між сцинтиляційними і світлопровідними шарами (відсутність різниці коефіцієнтів заломлення).

В даній роботі ми використали PS без люмінесцентних добавок, як матеріал філамента для друку світловода, так і сполучного середовища композиційного матеріалу для сцинтиляційного філамента, (рис. 5.2). PS відповідає всім необхідним вимогам: прозорий в області люмінесценції ZnS:Ag (420 нм), має прийнятні для FDM 3D-друку значення температури, при якій матеріал стає в'язко-текучим (табл. 3.2). Також експериментально встановлено, що при виготовленні композиційних філаментів різні пластики мають різний ступінь змішування з порошками твердих наповнювачів. Так, полістирол показав значно кращу змішуваність (наприклад, порівняно з полікарбонатом (PC) або PMMA), що забезпечує гомогенність суміші з гранулами ZnS:Ag. Для виготовлення філамента використано подрібнений PS, отриманий методом полімеризації в масі з мономеру.



Рисунок 5.2. Отримання світлопровідного філаменту з полістиролу.

Для визначення впливу температурної деструкції полістиролу та його окислення киснем повітря, яке відбувається при виготовленні філамента та під час друку, було виготовлено зразки розміром $(25 \times 40 \times 1,7)$ мм з PS

полімеризації у масі та зразка отриманого 3D-друком. Спектри поглинання, вимірювали на спектрофотометрі Shimadzu UV-2450. Встановлено, що спектр поглинання в УФ області зміщується приблизно на 40 нм. При цьому коефіцієнт поглинання практично не змінюється в діапазоні 420 нм, де розташована смуга люмінесценції ZnS:Ag. До подібних результатів привели дослідження [203]-[204]. Результати наведені на рис. 5.3. Таким чином встановлено, що термічні впливи, що пов'язані з виготовленням філаменту та 3D-друком не перешкоджають застосуванню полістиролу з сцинтиляційними матеріалами на основі ZnS:Ag.

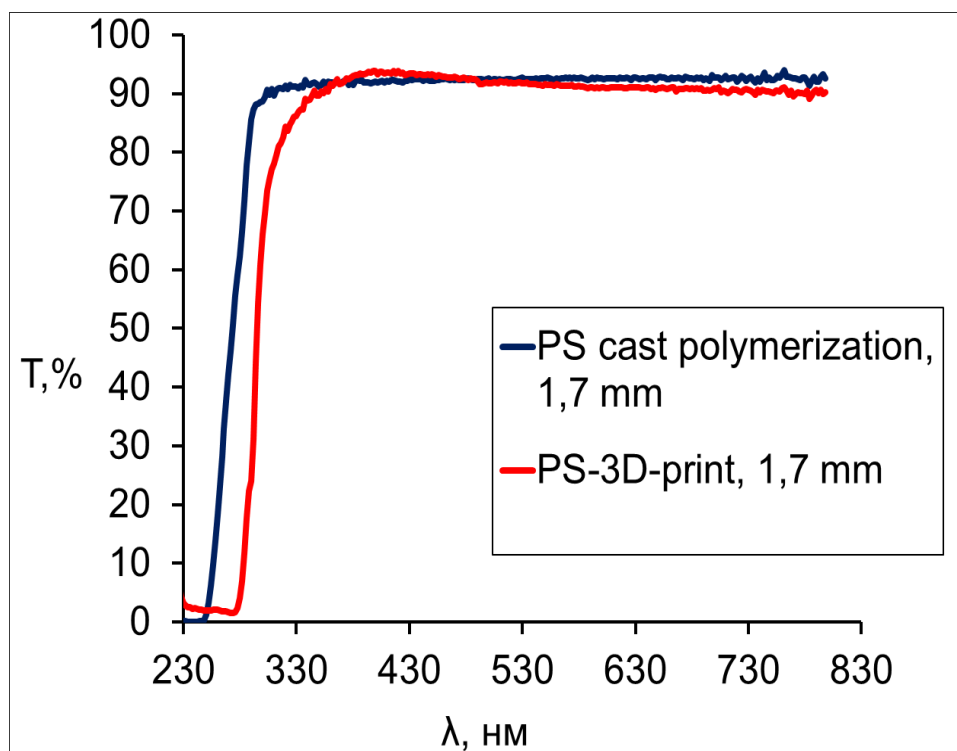


Рисунок 5.3. Порівняння спектрів поглинання світла у полістиролі, виготовленому за методом полімеризації у масі із зразками з полістирола, надрукованими на FDM 3D-принтері.

Філаменти $\varnothing (1,75 \pm 0,05)$ мм виготовлено з використанням лабораторного екструдера Noztek Pro HT при температурі (200-235) °C. Для виготовлення філаменту світловода використано гранули полістиролу. Для виготовлення сцинтиляційного філаменту використано композиційний матеріал з суміші

гранул ZnS:Ag вкритих шаром оксиду бору (B_2O_3), гранул полістиролу та пластифікатора згідно з методикою [111].

5.2.2. 3D-друк

Друк прототипу елемента нейтрончутливого детектора передбачає почергове створення структури, що складається з шарів двох типів: сцинтилятора та світлопроводника. Формат друку - це формування шарів в одному технологічному процесі двома різними матеріалами. Для розробки моделі виробу використовувалося програмне забезпечення SolidWorks 3D CAD. Для розділення розробленої моделі на шари для 3D-друку використовувалась програма-слайсер CreateWare.

Фінальна структура сцинтиляційного елемента є подібною до розробленого раніше аналога, створеного традиційним методом (п. 5.2) і є прямокутним паралелепіпедом з розмірами: довжина 40 мм, ширина 25 мм, висота 10 мм. Кількість шарів сцинтилятору – 6, світлопроводника – 5.

Для здійснення 3D-друку в роботі використовувався 3D-принтер принтер CREATBOT F430 з двома екструзійними головками. Друкувальний шар, температура екструзії та робочого столу, швидкість друку та інші параметри встановлюються залежно від мети експерименту і є предметами даного дослідження.

Перший шар висотою 0,2 мм був надрукований сцинтиляційним філаментом на основі полістиролу з додаванням ZnS:AG/ B_2O_3 . після цього наступний шар висотою 1,7 мм надруковано світлопровідним філаментом з чистого полістиролу. Далі аналогічні ітерації повторені 5 разів і останній шар надруковано сцинтиляційним філаментом.

Виготовлений багатошаровий елемент шліфується по всіх торцях. Один торець (менша сторона) полірується до оптичної прозорості. Отримана заготовка сцинтиляційного елемента покривається з п'яти сторін двома шарами світловідбивної плівки PTFE товщиною 200 мкм; шоста сторона (полірована менша сторона) залишається вільною (рис. 5.4).

Час створення сцинтиляційного елемента з 11 шарів склав близько 2 годин, включаючи створення філаменту, 3D-друк елемента, постобробку та покриття світловідбивним матеріалом. Такий результат у порівнянні з ручним збиранням елемента з 7 шарів (більше 4 діб) показав прискорення технологічного процесу в 50 разів.

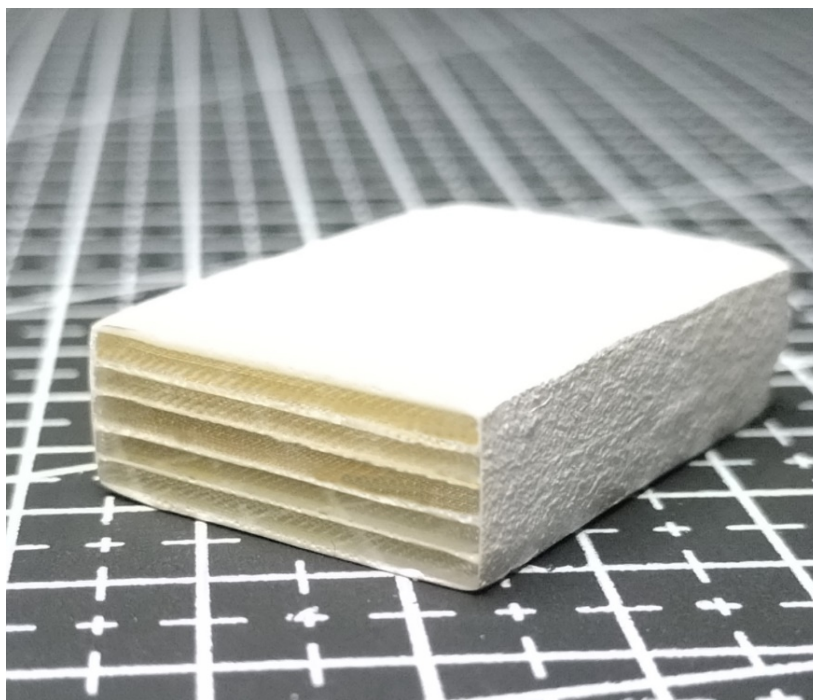


Рисунок 5.4. Сцинтиляційний елемент для реєстрації теплових нейтронів, надрукований за технологією FDM 3D-друку

Однак, процес 3D-друку багат шарових елементів виявив проблему, властиву технології FDM. Враховуючи вимоги сцинтиляторів до прозорості, слід зазначити такий недолік FDM 3D-друку, як наявність порожнин (бульбашок) в об'ємі надрукованих виробів (див. рис. 5.7, b). Головна причина цього - теплові умови сплавлення сусідніх шарів при друці. Методи усунення передбачають підвищення температури екструдера та столика принтеру, зменшення товщини моношарів, які формує принтер за одно проходження екструдера, підвищення екструзійного множника (інтенсивності потоку розплавленого матеріалу). При цьому вдається суттєво зменшити пористість надрукованих деталей, проте одночасно з цим погіршується точність їх

геометричної форми. Тобто практична задача налаштування друку у пошуку такого набору технологічних параметрів, при яких мінімізується кількість пор при збереженні геометрії сцинтиляційного елемента.

5.3. Моделювання теплообміну під час друку

На відміну від виготовлення конструктивних деталей при друці оптично прозорих сцинтиляційних елементів треба запобігти утворенню порожнин шляхом вибору параметрів друку [205]-[206]. Утворення порожнин залежить від умов сплавлення сусідніх шарів, яке обумовлюється реологічними характеристиками розплавленого філаменту, теплофізичними параметрами друку, тощо [205]-[209]. Тому однією з першочергових задач стало дослідження впливу параметрів друку на умови сплавлення шарів полімеру та на геометричні та функціональні параметри отриманих сцинтиляційних елементів.

Оскільки прямі вимірювання розподілу температури при друкуванні детекторів з тонкими моношарами представляє певні технічні труднощі, то динаміку перебігу процесів теплообміну будемо оцінювати з даних математичної моделі.

Сформулюємо модель друку багатошарового зразка який створено з двох матеріалів (матеріал A та матеріал B). Введемо такі терміни: матеріал, нанесений за один прохід екструдера 3D принтера будемо називати *моношаром*; декілька моношарів з одного матеріалу будемо називати *шаром*. Багатошаровий детектор складається з N_A шарів матеріалу A , який в свою чергу складається з n_A моношарів та $N_B = N_A - 1$ шарів матеріалу B , який в свою чергу складається з n_B моношарів. Кожний новий моношар наноситься на попередній моношар з часовим інтервалом $\tau = const$. Товщина моношарів для обох матеріалів дорівнює $h_m = const$. Температура нового моношару в момент нанесення при $t = n\tau$ незалежно від матеріалу $T = T_0 = const$.

Гранична умова на нижній поверхні зразка при $z=0$:

$$T(z = 0, t) = T_{base} \quad (5.1)$$

де T_{base} температура основи (стола) 3D принтера

Гранична умова на верхній поверхні $z=Z(t)$ зразка відповідає охолодженню надрукованого зразка за рахунок конвекції та радіаційного теплообміну

$$-\lambda_i \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=Z(t)} = H_{eff}(T(Z(t), t) - T_{amb}), \quad (5.2)$$

$$Z(t) = mh_m \text{ для } m\tau \leq t < (m+1)\tau, \quad (5.3)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності; T_{amb} – температура в камері 3D принтера; H_{eff} – ефективний коефіцієнт тепловіддачі на верхній границі детектора який друкується; m -порядковий номер моношару; τ – інтервал часу між нанесенням моношарів; $Z(t)$ – висота детектора, що друкується, у будь-який момент часу t ;

Між окремими моношарами ідеальний тепловий контакт на якому виконуються умови безперервності температури та теплового потоку

$$T_i(z_i(t)^-, t) = T_{i+1}(z_i(t)^+, t), \quad (5.4)$$

$$\lambda_i \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z_i^-} = \lambda_{i+1} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z_i^+}. \quad (5.5)$$

Використовуючи спрощення про відсутність тепловіддачі через бічні поверхні зразка, що друкується запишемо одновимірне рівняння теплопровідності для багат шарового зразка:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_i \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (5.6)$$

$$a_i = \frac{\lambda_i}{c_i \rho_i}, \quad (5.7)$$

$$i = \begin{cases} A, m \in [1, n1] \cup [n2, n3] \cup [n4, n5] \cup [n6, n7] \cup [n8, n9] \cup [n10, n11] \\ B, m \in [n1, n2] \cup [n3, n4] \cup [n5, n6] \cup [n7, n8] \cup [n9, n10] \end{cases} \quad (5.8)$$

де $n1, n2 \dots n11$ кількість моношарів матеріалу A (загалом 6 сцинтиляційних шарів) та матеріалу B (загалом 5 світловодних шарів) у 11 окремих шарах детектора з загальним розміром $n11$ моношарів; a – температуропровідність, що задається кусково-безперервною функцією.

Теплофізичні параметри матеріалів наведені в табл. 5.3. Це: $\lambda_i, \rho_i, c_i, a_i$, де i означає тип матеріалу окремого моношару $i \in \{A, B\}$. Всі вони є сталими та не залежать від температури.

Температура склування полістиролу може коливатись в залежності від методу та умов полімеризації, вихідних матеріалів тощо. Тому в даній роботі температура склування полістиролу, що використовується, була визначена за методикою [210]-[211]. Вона полягає в вимірюванні електричної ємності зразків розміром $(40 \times 40 \times 0,2)$ мм, що розміщені між полірованими алюмінієвими пластинами. Зразок розміщується в печі з темпом змінення температури зі швидкістю 1°C хв^{-1} . Температуру склування визначено по положенню екстремума на графіку залежності ємності від температури. Отримане значення $T_g = 102^\circ\text{C}$ відповідає літературним даним [188], [212]. Вимірювання електричної ємності проводилось вимірювачем імітансу Е7-13.

Густина, теплоємність та коефіцієнт теплопровідності композиційного сцинтиляційного матеріалу розрахована по формулах

$$\rho_{comp} = \rho_{ZnS}p_{ZnS} + \rho_{PS}p_{PS}, \quad (5.9)$$

$$c_{comp} = \frac{\rho_{ZnS}p_{ZnS}c_{ZnS} + \rho_{PS}p_{PS}c_{PS}}{\rho_{comp}}, \quad (5.10)$$

$$\lambda_{comp} = \lambda_{ZnS}p_{ZnS} + \lambda_{PS}p_{PS}, \quad (5.11)$$

де $\rho_{comp}, \rho_{ZnS}, \rho_{PS}$ - густина композиційного матеріалу, сульфїду цинку та полістиролу відповідно; $c_{comp}, c_{ZnS}, c_{PS}$ - теплоємність композиційного матеріалу, сульфїду цинку та полістиролу відповідно; $\lambda_{comp}, \lambda_{ZnS}, \lambda_{PS}$ - коефіцієнт теплопровідності композиційного матеріалу, сульфїду цинку та

полістиролу відповідно; p_{ZnS}, p_{PS} масова частка сульфїду цинку та полістиролу відповідно.

Таблиця 5.3. Теплофізичні параметри матеріалів

Найменування	Пара метр	Одиниця вимірювання	ZnS:Ag	Сцинтиляційний філамент ($i=A$)	Світловодний філамент ПС ($i=B$)
коефіцієнт теплопровідності	λ	$W m^{-1} K^{-1}$	27 [213]	3,9	0,13 [214]
густина	ρ	$kg m^{-3}$	4090 [215]	1519	1100 [214]
теплоємність	c	$J kg^{-1} K^{-1}$	480 [216]	991	1300 [214]
температуропровідність	a	$m^2 s^{-1}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-8}$

Фрагмент розрахунку змінення температури під час друку наведено на рис. 5.5. Крива 1 на рис. 5.5 відповідає друку сцинтиляційного шару, який складається з двох моношарів. Крива 2 (червона) на рис. 5.5 відповідає друку шару світловода при оптимальному наборі параметрів (рис. 5.7 а): температура екструдера $T_0 = 240$ °C, температура стола $T_{base} = 100$ °C. Штрихпунктирною лінією позначено температуру склування. Параметр «час перевищення температури склування» дорівнює сумі сірих прямокутників. Крива 3 на Рис.2 відповідає режиму друку $T_0 = 250$ °C , $T_{base} = 110$ °C. Збільшення температури екструдера на 10 °C до $T_0 = 250$ °C викликає незначне підвищення температури у перші (100-150) сек (найближчі 2 - 3 шари) після нанесення. Це обумовлено тим, що основний потік тепла направлений догори (тепловіддача до камери 3D принтера). При підвищенні температури стола на 10 °C до $T_{base} = 110$ °C спостерігається стає підвищення температури приблизно через 200 сек після нанесення (до поверхні зразка вже 5-6 шарів). Час перевищення температури склування суттєво збільшується. Світлопровідний шар надрукованого елемента буде майже вільний від порожнин, проте втрачається плоскопаралельність

сцинтиляційних шарів, а зовнішні розміри відхиляються від заданих більше, ніж на (4-5) мм. (рис. 5.7с).

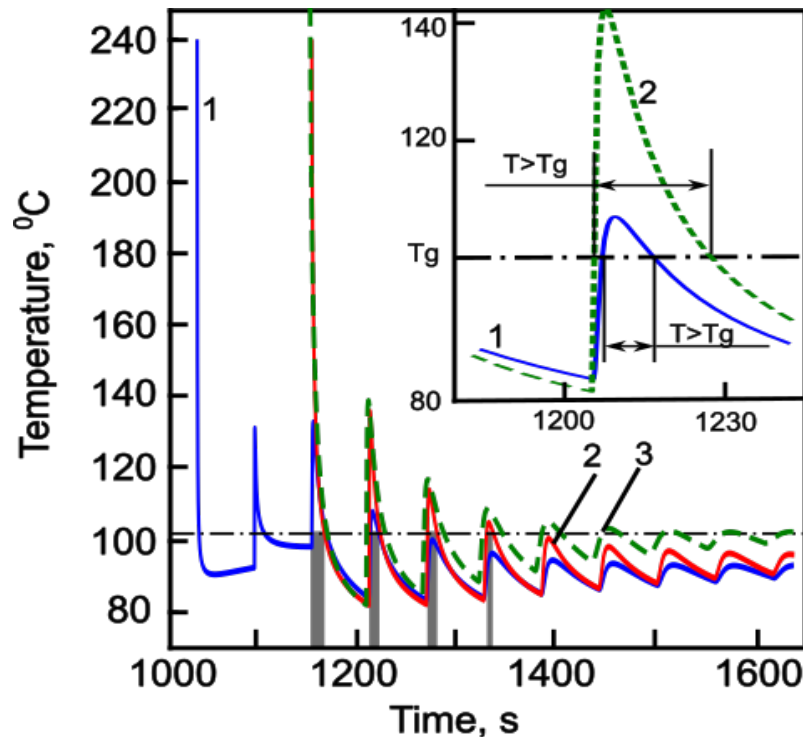


Рисунок 5.5. Моделювання розподілу температури при друкуванні. Вплив зміни температури екструдера (T_0) та поверхні стола друку (T_{base}).

Вплив змінення коефіцієнта тепловіддачі на час перевищення температури склування показано на рис. 5.6. Збільшення коефіцієнту тепловіддачі (крива 1 рис. 5.6) у порівнянні з оптимальним режимом (крива 2 рис. 5.6) призводить до суттєвого зменшення часу перевищення температури склування. Цьому режиму друку відповідає елемент зображений на рис. 5.7 б. Зменшення коефіцієнту тепловіддачі (крива 3 рис. 5.6) суттєво збільшує час перевищення температури склування, що призводить до результату подібного до описаного у попередньому абзаці.

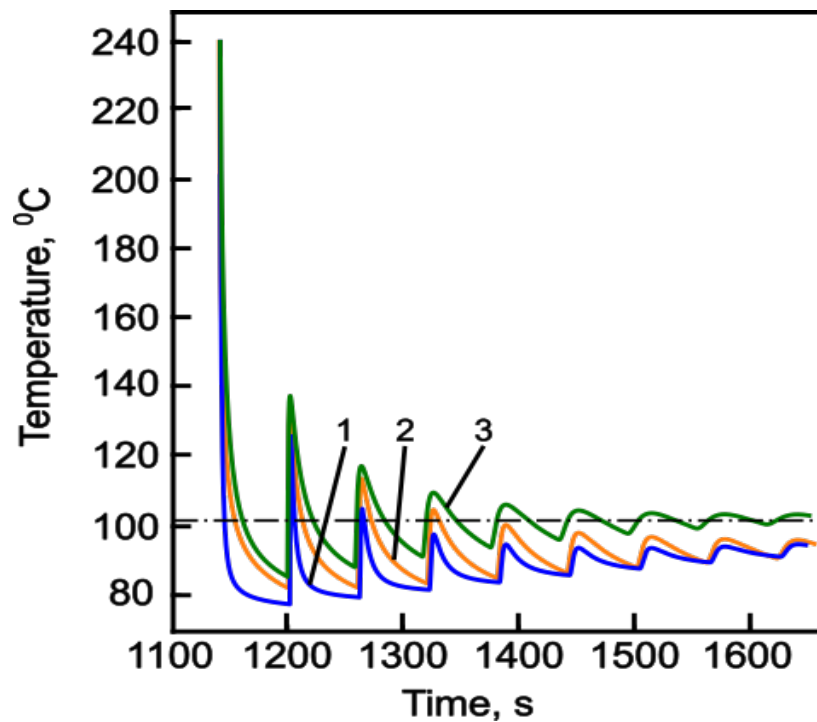


Рисунок 5.6. Моделювання розподілу температури при друкуванні. Вплив зміни коефіцієнта тепловіддачі (H_{eff})

Для спрощеної кількісної оцінки, яка дозволяє встановити зв'язок між режимами друку ми пропонуємо ввести *єдиний вимірювальний параметр*. Його суть буде складати час, протягом якого температура шару, що друкується, перевищує температуру склування полістиролу. По-перше, цей параметр природним чином пов'язаний з режимами друку. По-друге, він визначає умови сплавлення моношарів та утворенням перешийків між рядами пластичної маси [206]. Це впливає на оптичні характеристики світлопровідного шару. По-третє, він визначає об'єм вже надрукованого шару, який піддається деформаціям, обумовленим рухом екструдера та тиском нових порцій розплавленого матеріалу. Це обумовлює ступінь відхилення геометричних розмірів від заданих.

5.3.1. Результати 3D-друку з оптимальним набором параметрів

Зовнішній вигляд сцинтиляційних елементів, виготовлених при різних технологічних параметрах друку наведено на рис. 5.7. На рис. 5.7 б зображений елемент з характерними для FDM друку дефектами – порожнинами

(бульбашками) в об'ємі світлопровідних шарів. Відомо декілька причин, що обумовлюють виникнення цього дефекту: кругла форма сопла екструдера, порівняно висока в'язкість розплавів полімерів, складність створення теплових умов сплавлення сусідніх ниток філамента, недостатність об'єму матеріалу тощо [205]-[206]. На рис. 5.7 с зображений елемент, який надруковано при збільшенні часу, протягом якого температура шару, що друкується, перевищує температуру склування полістиролу та збільшеним екструзійним множником. При цьому пористість надрукованої деталі практично відсутня, однак геометричні форми шарів і елемента в цілому не відповідали заданим вимогам. На рис. 5.7 а зображений елемент, який надруковано при оптимальному наборі параметрів, які забезпечили мінімальну кількість пор при збереженні геометрії сцинтиляційного елемента.

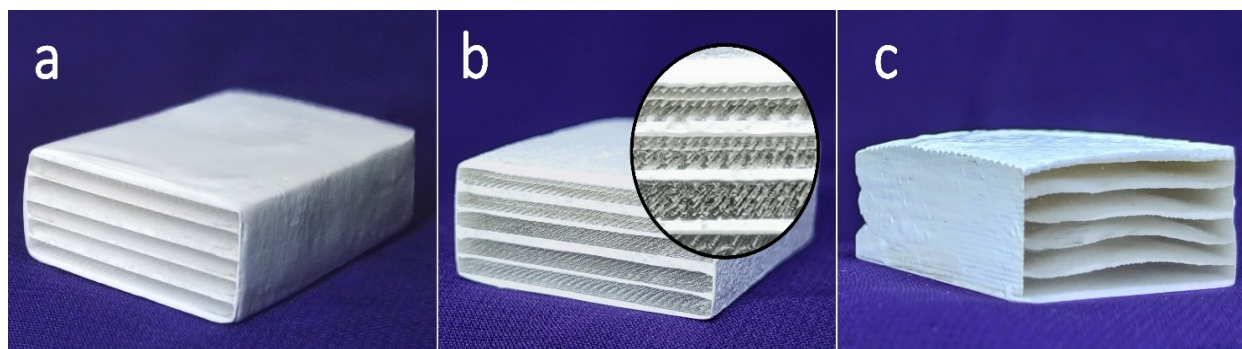


Рисунок 5.7. Варіанти нейтрончутливих сцинтиляційних елементів виготовлені за технологією FDM

Для встановлення такого оптимального набору налаштувань було проведено серію експериментів в яких друк детекторів здійснювався при варіюванні таких параметрів: коефіцієнт тепловіддачі N_{eff} , товщини моношарів h_m , температура стола T_{base} , температури екструдера T_0 , екструзійний множник «*Flow*» (процент інтенсивності потоку пластичної маси крізь екструдер по відношенню до заводських налаштувань). Надруковані детектори оцінювалися за такими параметрами: плоскопаралельність сцинтиляційних шарів; відхилення зовнішньої форми детектора від заданої; наявність включень світлопровідному

шарі. З аналізу результатів математичного моделювання було визначено вплив зазначених вище параметрів на температурний розподіл.

Результати експериментів та розрахунків підсумовано в табл. 5.4.

У якості референсного зразку обрано кращий з отриманих сцинтиляційних елементів (рис. 5.7а), виготовлений при такому наборі параметрів друку: $H_{eff}=30$, $W\text{ m}^{-2}\text{ K}^{-1}$, $h_m = 0.1\text{ mm}$, $T_0 = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{base} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Розрахований параметр (час перевищення температури склування) $T > T_g = 38\text{ сек}$. $Flow = 110\text{ \%}$.

Якісні показники для нього: відхилення від заданої геометрії шарів – менше 0,3 мм; відхилення від заданої геометрії виробу – менше 1,0 мм; наявність порожнин в об’ємі світлопровідних шарів – незначна.

Таблиця 5.4. Розраховані та виміряні параметри сцинтиляційних елементів

Параметр	Од. вимірювань	Значення	Час $T > T_g$, сек	Відхилення геометрії шарів, мм	Відхилення геометрії виробу, мм	Наявність порожнин в об’ємі	Приклад виробу
H_{eff}	$W\text{ m}^{-2}\text{ K}^{-1}$	10	76	1,5-2	3-4	незначні	
H_{eff}	$W\text{ m}^{-2}\text{ K}^{-1}$	50	21	до 0,5	до 1,5	множинні	рис. 5.7b
h_m	мм	0.05	13	до 0,5	до 1,5	множинні	
h_m	мм	0.2	48	до 1	1-2	мало	
T_0	$^{\circ}\text{C}$	230	27	до 0,3	до 1,0	множинні	
T_0	$^{\circ}\text{C}$	250	42	1-2	4-5	відсутні	Рис. 5.7с
T_{base}	$^{\circ}\text{C}$	90	25	до 0,5	до 1,5	середньо	
T_{base}	$^{\circ}\text{C}$	110	89	до 1	2-3	незначні	
Flow	%	100	38	до 0,3	до 1,0	дуже багато	
Flow	%	120	38	1,5-2	3-4	відсутні	

5.4. Вимірювання ефективності реєстрації теплових нейтронів

Вимірювання ефективності реєстрації теплових нейтронів надрукованого сцинтиляційного елемента на основі $\text{ZnS:Ag/B}_2\text{O}_3$ проводилося методом кадмієвої різниці відповідно до п. 2.10.

На рис. 5.8 наведено амплітудний спектр, який отримано при опроміненні сцинтиляційного елемента, виготовленого 3D-друком за FDM технологією. В результаті площа під різницеvim спектром відображає кількість теплових нейтронів, що пройшли через вхідне вікно детектора.

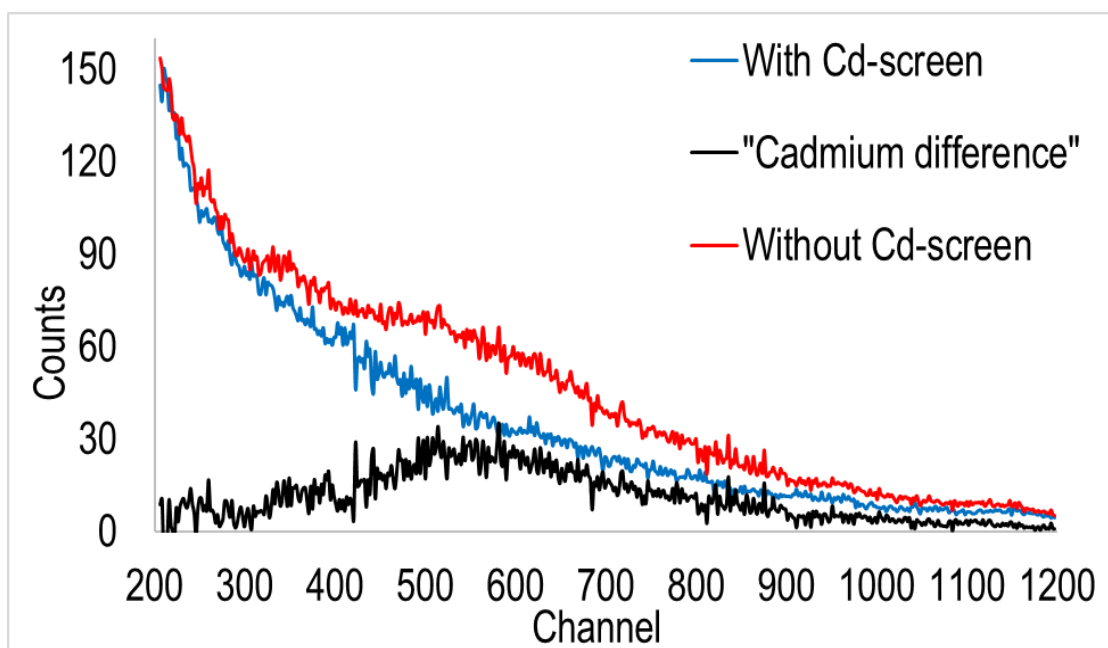


Рисунок 5.8. Спектри висоти імпульсів детектора з 6 шарами ZnS:Ag /карборан, що піддався нейтронному опроміненню від джерела $^{239}\text{Pu-Be}$: 1 – без Cd-екрану, 2 – з Cd-екраном, 3 – «Cd-різниця».

Вибір відстані між джерелом нейтронів та детектором є питанням компромісу. Від цієї відстані залежить величина неоднорідності нейтронного потоку по площі детектора, частка нейтронів, що відбиваються від стін кімнати, розсіювання нейтронів у повітрі, тощо [217]. Виходячи з міркувань мінімізації похибок вимірювання нами була обрана відстань 0,3 м. Параметри експерименту з вимірювання ефективності реєстрації теплових нейтронів:

експозиція = 1000 сек; тілесний кут падіння = $\pi/283$. Площа у спектрі «кадмієвої різниці» = 4790 імпульсів. Оцінка сумарної похибки експерименту близько ± 16 %.

Результати вимірювань показали, що один надрукований сцинтиляційний шар з композиційного матеріалу на основі $\text{ZnS:Ag/B}_2\text{O}_3$ розмірами (40 x 25 x 0,2) мм має ефективність реєстрації теплових нейтронів на рівні 17 %. Надрукований детектор має ефективність реєстрації теплових нейтронів на рівні 68 %, що, наприклад, складає 91 % від ефективності порівняно з аналогом, створеним традиційними методами на базі сцинтиляційного матеріалу $^6\text{LiF/ZnS:Ag}$ [42]. Такі результати показують співставність детекторів нейтронів, надрукованих методами 3D-друку та традиційних твердотільних детекторів, комерційно доступних на ринку.

5.5. Висновки до розділу 5

Для виготовлення сцинтиляційних композиційних філаментів розроблено технологію отримання порошку люмінофору сульфіду цинку, активованого сріблом, для реєстрації α -часток та нейтронів із додатковим використанням конверторів, що містять літій (^6Li) чи бор (^{10}B).

Розроблено сцинтиляційний матеріал ZnS:Ag/карборан , який складається з гранул люмінофору ZnS:Ag , вкритих конвертором нейтронів *дикарба-клозо*-додекаборан(12). Встановлено оптимальне співвідношення компонентів у композиційному сцинтиляційному матеріалі ZnS:Ag/карборан + епоксидний сполучник, при якому досягається максимальна ефективність реєстрації нейтронів – 49,2 % для шару товщиною 200 мкм при вмісті 14 % карборану за масою. Розроблений матеріал застосовано для створення традиційним методом сцинтиляційного елементу, з ефективністю реєстрації теплових нейтронів 85 %, що перевищує відомі аналоги твердотільних пошарових детекторів.

Розроблено метод створення пошарових нейтрончутливих детекторів за технологією FDM 3D-друку з використанням двох функціональних матеріалів в єдиному технологічному процесі. Створено оптично прозорий світлопровідний

філамент з полістиролу та композиційний сцинтиляційний філамент на основі гранул $\text{ZnS:Ag/B}_2\text{O}_3$, диспергованих в оптично-прозорий полімерний сполучник (PS). Цими філаментами реалізовано пошарове формування сцинтиляційних і світлопровідних шарів нейтрончутливого елементу. Ефективність реєстрації теплових нейтронів надрукованого детектору становить 68 %, що є співставним з ефективністю сучасних твердотільних пошарових детекторів.

Досліджено вплив теплофізичних параметрів 3D-друку на геометричні та функціональні властивості отриманих сцинтиляційних елементів. Проведено математичне моделювання процесів теплообміну при 3D-друці. Встановлено єдиний вимірювальний параметр, який пов'язує теплофізичні характеристики друку – це час протягом якого температура шару, що друкується, перевищує температуру склування полістиролу. Для оптимального балансу між оптичною прозорістю та геометричною точністю, цей параметр повинен бути у межах (35-45) сек. Експериментально було підтверджено ці висновки.

Показано, що перевагами використання 3D-друку для виготовлення сцинтиляційних елементів є автоматизація процесу, простота та висока швидкість виготовлення детекторів.

Матеріали, що увійшли до цього розділу, опубліковано у роботах автора [3], [4], [9], [10], [12], отримано патент України на винахід [7] та зареєстровано «Технологію отримання порошку сульфід цинку, активованого сріблом, для реєстрації α -часток та нейтронів» державний реєстраційний номер 0624U000112.

ВИСНОВКИ

В ході дисертаційної роботи вирішено завдання розробки та дослідження матеріалів з різними функціональними властивостями, придатних для створення філаментів для FDM 3D-друку комбінованих сцинтиляторів. Розроблено технологічні підходи до 3D-друку комбінованих сцинтиляторів, які складаються з компонентів різного функціонального призначення (сцинтиляційні, світловідбивні, абсорбційні, світлопровідні), надрукованих сумісними комбінаціями різних матеріалів (полімер, композиційний матеріал, металевий сплав) в єдиному технологічному циклі виробництва. Завдяки цьому досягнуто підвищення рівня автоматизації та прискорення процесу створення детекторів складної конфігурації, скорочення кількості трудомістких операцій та зменшення витрат. Таким чином в роботі вирішено завдання підвищення ефективності виробництва комбінованих детекторів для реєстрації α -, β -частинок, рентгенівського випромінювання, теплових нейтронів та високоенергетичних часток за рахунок використання методу FDM 3D-друку для їх створення.

У ході проведення досліджень за темою дисертаційної роботи було отримано наступні результати:

1. Розроблено матеріали та методи створення композиційних сцинтиляційних філаментів для FDM 3D-друку на основі гранул монокристалів або порошкових сцинтиляторів, диспергованих у термопластичні полімерні матриці (PS, PMMA). Як сцинтиляційні наповнювачі використано ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce, CsI:Tl, ZnS:Ag.

2. Встановлено вплив гранулометричного складу, концентрації наповнювача та геометрії композиційних сцинтиляторів на властивості 3D-друкованих детекторів. Визначено оптимальні параметри, за яких досягається максимальний відносний світловий вихід: до 72 % для рентгенівського випромінювання при розмірі гранул (100-140) мкм та концентрації (50-60) мас.% і товщині зразків (0,8-1,0) мм; до 94 % для α -випромінювання при розмірі гранул (20-63) мкм та концентрації 50 мас.% при

товщині зразків 0,2 мм; до 98 % для β -випромінювання при розмірі гранул (100-300) мкм та концентрації 50 мас.% при товщині зразків 1 мм. Для плівок рентгенівської візуалізації отримано просторову роздільну здатність (3,15-3,35) пар ліній/мм при розмірі гранул до 15 мкм, концентрації 60 % та товщині шару 0,15 мм.

3. Створено два підходи виготовлення абсорберів гетерогенних детекторів методом FDM 3D-друку:

- 3D-друк розробленим композиційним філаментом на основі TPU з порошком вольфраму (до 45 об.%), з щільністю 8,3 г/см³, що перевищує комерційно доступні аналоги.

- 3D-друк розробленим філаментом з легкоплавкого сплаву Bi-Pb-Sn поверх полімерного шару. Показано можливість використання сплаву Bi-Pb-Sn для друку абсорбційного шару з рівномірним розподіленням елементів сплаву та характеристиками ($\rho = 9,7$ г/см³, $X_0 \approx 0,63$ см, $Z_{\text{eff}} \approx 78,8$) близькими до свинцю, який традиційно використовується для створення абсорберів гетерогенних детекторів. При цьому температура плавлення сплаву Bi-Pb-Sn становить ≈ 98 °С, що дозволяє використовувати філаменти з цього сплаву для FDM 3D-друку сумісно з пластиками.

4. Запропоновано новий спосіб виготовлення елементів гетерогенних детекторів типу «Шашлик» із застосуванням 3D-друку. Створено зразок із 10 сцинтиляційних та 11 абсорбційних шарів, характеристики якого відповідають промислового аналогу при реєстрації космічних мюонів. Реалізовано технологію послідовного друку тришарових структур «сцинтилятор – світловідбивач – металевий абсорбер» в єдиному технологічному циклі.

5. Розроблено технологію твердофазного синтезу порошку ZnS:Ag (з конвертором і без нього) для реєстрації α -часток та нейтронів, та створено відповідні сцинтиляційні філаменти.

6. Вперше створено нейтрончутливий композиційний сцинтиляційний матеріал ZnS:Ag/карборан з ефективністю реєстрації теплових нейтронів до 49 % у шарі товщиною 200 мкм. Визначено оптимальний склад композиційного

матеріалу на основі епоксидного оптичного сполучника і сцинтилятора ZnS:Ag/карборан (14 об.% карборану). На його основі традиційним методом виготовлено багат шаровий детектор з ефективністю реєстрації до 85 %, що перевищує характеристики відомих аналогів.

7. Розроблено технологічні підходи до створення пошарових нейтрончутливих детекторів методом FDM 3D-друку з використанням виготовленого оптично прозорого філаменту на основі PS та розробленого сцинтиляційного філаменту ZnS:Ag/B₂O₃/PS. Забезпечено пошарове формування сцинтиляційних і світлопровідних шарів в єдиному технологічному циклі. Встановлено, що надрукований детектор має ефективність реєстрації теплових нейтронів 68 %, що є співставним з ефективністю сучасних твердотільних пошарових детекторів.

8. Методами математичного моделювання встановлено закономірності впливу теплофізичних параметрів FDM-друку на геометричні та функціональні властивості сцинтиляційних елементів. Визначено узагальнений параметр – час протягом якого температура шару, що друкується, перевищує температуру склування PS. При одночасному 3D-друці композиційним ZnS:Ag/B₂O₃/PS та оптично прозорим PS філаментами, оптимальне значення параметру становить 35–45 с, що забезпечує баланс між оптичною прозорістю та геометричною точністю. Результати підтверджено експериментально.

Робота показала економічну ефективність застосування адитивних технологій при виготовленні комбінованих сцинтиляторів завдяки автоматизації, значному зменшенню часу та трудомісткості виготовлення детекторів конструкційно складної конфігурації та можливості використання порошкових матеріалів та технологічних залишків виробництва традиційних могокристалічних сцинтиляторів. В перспективі на основі технологій 3D-друку можливо буде створювати серійне виробництво багатокомпонентних комбінованих сцинтиляторів на підприємствах, що виготовляють радіаційні прилади.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. R. A. Laudise, The Growth of Single Crystals, Prentice-Hall, New York, 1970
2. K.Th. Wilke, Methoden der Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973
3. Sheng D.Z., Deng Q., Ren G.H. et al. Thermal Properties and Thermoluminescence Effect of CsI(Tl) Crystal. Inorganic Scintillators and Their Applications. Proc. of the Intern. Conf.e «SCINT 97»: Ed. By Y. Zhiwen et al. Shanghai, China, 1997.
4. Goriletsky V.I., Nemenov V. A., Protsenko V. G. et al., Automated pullings of large alkali halide single crystals / J. Cryst. Growth. 1981. Vol 52. Part 2. P. 509-513.
5. Patent USA US5690733A, Method for recharging of silicon granules in a Czochralski single crystal growing operation, 1997
6. Abi Farsoni, Scintillation Detectors Guide, Nuclear Radiation Detection and Instrumentation, (NSE236)
https://www.scribd.com/document/834676124/Scintillation-Detectors?language_settings_changed=English
7. Scintillation Materials & Detector: Catalog of the Institute for Single Crystal. Kharkov, 1995.
8. Sumner R. The L3 BGO electromagnetic calorimeter. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1988. Vol. 265, Iss. 1–2. P. 252-257.
9. M. Gascon, H. Alvarez-Pol, J. Benlliure, et al. Optimization of Energy Resolution Obtained With CsI(Tl) Crystals for the R3B Calorimeter. IEEE Trans. Nucl. Sci. 2008. vol. 55, no. 3. P. 1259-1262.
10. E.M. Becker, A.T. Farsoni. Wireless, low-cost, FPGA-based miniature gamma ray spectrometer. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 2014. Vol. 761. P. 99-104.

11. М.Глобус, Б.Гриньов, В. Любинський, Т.Гриньова, Підвищення радіаційної стійкості неорганічних сцинтиляторів для застосувань у фізиці високих енергій, Питання атомної науки та техніки. 2003. № 6, Фізика радіаційних пошкоджень та радіаційне матеріалознавство (84), с.89-97, УДК 621.01.
12. V Ryzhikov, V Chernikov, L Gal'chinetskii, S Galkin, E Lisetskaya, A Opolonin, V Volkov, The use of semiconductor scintillation crystals AIBVI in radiation instruments, Journal of Crystal Growth, Volume 197, Issue 3, Pages 655-658, [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00771-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00771-4)
13. Changsun Park, Bongjae Kim, Kwangjoon Hong, Junwoo Jeong, JinJu Bang. Photoionization Cross Section of Hydrogenic Impurities in Cylindrical Quantum Wires: Infinite Well Model. J. Korean Phys. Soc. 2003. Vol. 42. Iss. 9 (2). S289-292.
14. V. Ryzhikov, N. Starzhinskiy, L. Galchinetskii, et al. Crystals of Scintillators and Ionizing Radiation Detectors Based. Naukova dumka, Kyiv, 1998. P. 328.
15. V. Ryzhikov, N. Starzhinskiy, L. Galchinetski and K. Katrunov, Funct. Mater. 9, 135 (2002).
16. W. G. Lee, Y. K. Kim, J. K. Kim, H. J. Seo, V. Ryzhikov, N. Starzhinskiy, O. Vyagin, K. Katrunov, O. Zelenskaya Particularities of ZnSe-Based Scintillators for a Spectrometry of Charged Particles and Gamma Quanta. Journal of the Korean Physical Society, 2006. Vol. 48, No. 1. P. 47-50.
17. Yoneyama M. ; Kataoka J. ; Arimoto M. ; et al. Evaluation of GAGG:Ce scintillators for future space applications. Journal of Instrumentation, 2018, Vol.13, Iss. 02. P. P02023.
18. Кристали ZnSe MolTech GmbH Ø40 мм https://www.mt-berlin.com/charts/chart_06.htm
19. Кристали ZnSe ALB Materials Inc Ø 100 мм <https://www.albmaterials.com/crystal-materials/1415-zinc-selenide-znse-crystal.html>

20. Lucie Fiserova, Jiří Janda, Scintillation Powders for the Detection of Neutrons, March 2018 IEEE Transactions on Nuclear Science PP(99):1-1, DOI:10.1109/TNS.2018.2818299
21. А.В.Гектін, Сцинтиляційні матеріали – сьогодні та майбутнє. Фізика сцинтиляторів. Матеріали, методи, апаратура – Харків: "ІСМА", 2015. С 7-26.
22. Joanna Iwanowska, Lukasz Swiderski, et. al., Performance of cerium-doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GAGG:Ce) scintillator in gamma-ray spectrometry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Pages 34-40, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.01.064>.
23. K. Kamada, M. Nikl, S. Kurosawa, et al. Alkali Earth Co-doping Effects on Luminescence and Scintillation Properties of Ce doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ scintillator. Optical Materials 2015. Vol. 41. P. 63-66.
24. Kei Kamada, Yasuhiro Shoji, et. al, Growth and scintillation properties of 3in. diameter Ce doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ scintillation single crystal, Journal of Crystal Growth, Volume 452, 2016, Pages 81-84, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.037>
25. Liu Q.; Pan H.; Chen X.; et al. $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ scintillation ceramics fabricated from high sinter ability an powders via hydrogen reduction. Opt. Mater. 2019. V. 94. P. 299–304.
26. Greskovich C.; Duclos S. Ceramic scintillators. Annu. Rev. Mater. Sci. 1997, V. 27. P. 69–88.
27. Zhigang Sun , Bin Lu, Guiping Ren, Hongbing Chen. Synthesis of Green-Emitting $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ Phosphor Nanoparticles and Fabrication of Translucent $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ Scintillation Ceramics. Nanomaterials, 2020. Vol. 10. Iss. 9. P. 1639.
28. E. Sakai. Recent Measurements on Scintillator-Photodetector Systems. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1987. vol.34, no. 1. P. 418-422.
29. Гриньов Б.В., Пластмассові сцинтилятори / Б.В. Гриньов, В.Г. Сенчишин. - Харків: Акта, 2003. - 324 с.: рис., табл. - Бібліогр.: с. 291-314. - ISBN 966-7021-67-X

30. Th. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Annalen der Physik*, Volume 437, Issue 1-2 . 55-75 (1948), <https://doi.org/10.1002/andp.19484370105>
31. J.B. Birks, The Scintillation Process in Organic Systems, *IRE Transactions on Nuclear Science* (Volume: 7, Issue: 2/3, June 1960), DOI: 10.1109/TNS2.1960.4315726
32. T. Weber, A. Boyarintsev, U. Kose, B. Li, D. Sgalaberna, T. Sibilieva and others, «Additive manufacturing of a 3D-segmented plastic scintillator detector for tracking and calorimetry of elementary particles», *Commun. Eng.*, vol. 4, is. 1, p.1–11, 2025, doi: 10.1038/s44172-025-00371-z
33. Vernov S.N., Ehorov H.A., Efimov N.N., Krasyl'nykov D.D. and others, The project of a large installation of wide atmospheric showers in Yakutsk // *Izvestiya AN USSR. Series: Phys.* 1965. - Vol. 29. – No. 9. – S. 1690-1692.
34. Bergamosco L., Gastagnoli C., Maringeli M. Asearch for low-energy muons by neu-tral components at 4500 mw. e. // *Lett. Nuovo Cimento*. 1970. – Vol. 3. - № 5. – P. 159-162.
35. Fukushima J., Kifune T., Kondo T. et al. Search for Quarks // *Phys. Rev.* - 1969. Vol. 178. - № 5. – P. 2058-2060.
36. Miyake S., Natasimcham U. S., Ramana Murthy P. V. Cosmic-ray intensity measure-ments deep underground at depth of 1800-8400m w. e. // *Nuovo Cimento*. - 1964. Vol. 32. - № 6. - P. 77-82
37. А.В. Креч, М.З. Галунов, Композиційні сцинтилятори та особливості їх радіаційної стійкості, *Український фізичний журнал*. - 2017. - Т. 62, № 7. - С. 565-578.
38. J. Mdhluli, Y. Davydov, V. Baranov; et al. Composite Scintillators – a new type of radiation hard scintillator. *Physics, Materials Science. The Proceedings of SAIP2017, the 62nd Annual Conference of the South African Institute of Physics*, ISBN: 978-0-620-82077-6

39. А.Ю. Бояринцев, дисертаційна робота на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, Композиційні сцинтиляційні матеріали, що містять гранули неорганічних кристалів, УДК 539.1.074.3:[548.5:546.64'224-31'23]
40. Ю.Д.Онуфрієв, дисертаційна робота на здобуття наукового ступеня доктора філософії, Технологія виробництва радіаційно-стійких сцинтиляційних детекторів для фізичних експериментів, ИСМА НАН України, 2021, УДК539.1.074.3+620.179.155
41. N. L. Karavaeva, Composite scintillators as new type of a scintillation material, Problems of atomic science and technology, 2014, N5 (93), Series: Nuclear Physics Investigations (63), .91-97.
42. V. Tarasov, O. Zelenskaya, O. Shpilinskaja, L. Trefilova, L. Andruschenko, L. Borysova, Yu. Hapon, Preparation and characterization of 6LiF/ZnS(Ag) scintillator with varying granulometry, Functional Materials, 31, No.2 (2024), p. 153-162
43. T. Nepokupnaya, A. Boyarintsev, B. Grynyov, S. Galkin, A. Kolesnikov, The ways of characteristics improvement for alpha-beta detectors on ZnSe based composite scintillators, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, (2021) 165704.
44. Boyarintsev, A., Nepokupna, T., Rybalka, I., Galkin, S., Kovalchuk, S., Sibilieva, T., & Kolesnikov, O., Design and Manufacture of Scintillator-PMT Type Detectors Based on ZnSe(Al) and UPS-923A Plastic Scintillator for α -, β - and Mixed α - β -Radiation Devices. Science and Innovation, 19(5), 57–70
45. T.A.Nepokupnaya, A.A.Ananenko, A.Yu.Boyarintsev, A.A.Bobovnikov, A.V.Gektin, S.N.Kovalchuk, Yu.D.Onufriyev, V.Yu.Pedash, Large area detector of low-energy gamma radiation, Funct. Mater. 2017; 24 (4): 678-681.
46. S. Wagner, M. Grassi, A. Cabrera, A hybrid organic/inorgaic scintillator for high performance measurements, physics.ins-det, 2018, <https://doi.org/10.48550/arXiv.1807.00628>

47. K. Aamodt, A. Abrahantes Quintana, R. Achenbach et al., The ALICE experiment at the CERN LHC, *Journal of Instrumentation*, Volume 3 (2008). <http://dx.doi.org/10.1088/1748-0221/3/08/S08002>
48. M. Pari, G. Ballerini, A. Berraet et al., Shashlik calorimeters: Novel compact prototypes for the ENUBET experiment, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, Volume 936 (2019), 148-149. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.11.041>
49. Bodek, A., Performance of a prototype CMS hadron barrel calorimeter in a test beam, *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 1998, IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (Cat. No.98CH36255), 1-3. DOI:10.1109/nssmic.1998.774785
50. B. Bleichert, F. Lürken, K. Lübelmeyer et al., Tests of a copper sampling calorimeter with streamer tube readout, *Nuclear Instruments and Methods in Physics*, Volume 241, Issue 1 (1985), Pages 43-51. DOI:10.1016/0168-9002(85)90514-5
51. The ATLAS Collaboration, G. Aad, E. Abat et al., The ATLAS Experiment at the CERN Large Hadron Collider, *Journal of Instrumentation*, Volume 3 (2008). DOI 10.1088/1748-0221/3/08/S08003
52. James E. Brau, John A. Jaros, and Hong Ma, *Advances in Calorimetry*, *Annual Review of Nuclear and Particle Science*, Vol. 60 (2010), 615-644. DOI 10.1146/annurev.nucl.012809.104449
53. S. Barsuk and Representing the LHCb Calorimeter group, The shashlik electro-magnetic calorimeter for the LHCb experiment, *Calorimetry in Particle Physics*, (2005), 61-67. https://doi.org/10.1142/9789812701978_0009.
54. E. Picatoste, Scintillating sampling ECAL technology for the LHCb ECAL Upgrade II, *Journal of Instrumentation* 19(04) (2024). DOI:10.1088/1748-0221/19/04/C04016
55. M. Aaboud, G. Aad, B. Abbott et al., Operation and performance of the ATLAS Tile Calorimeter in Run 1, *The European Physical Journal C*, Vol. 78 (2018). <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-018-6374-z>

56. Murty R.C., Effective atomic numbers of heterogeneous materials, *Nature*, 207 (4995): 398–399 (1965). <https://doi.org/10.1038/207398a0>
57. Lecoq, P. (2016). Development of new scintillators for medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 809, 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.11.077>
58. Nikl, M., & Yoshikawa, A. (2015). Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection. *Advanced Optical Materials*, 3(4), 463–481. <https://doi.org/10.1002/adom.201400571>
59. R. Paramatti, *Calorimetry Lecture, CERN School of High Energy Physics*, CERN Indico, 2020. <https://indico.cern.ch/event/975141/contributions/4199689/attachments/2176109/3674649/2020-Lecture-4-4-Calorimeters.pdf>
60. Czirr, J. B., & Woolf, R. S. (2014). Neutron/gamma pulse shape discrimination in composite scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 736, 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.10.047>
61. Kim, H. J., et al. (2018). Flexible composite scintillator for real-time beta particle monitoring. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(1), 1383–1390. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15987>
62. Glodo, J., et al. (2012). Fabrication and characterization of GAGG:Ce composite scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 59(5), 2368–2373. <https://doi.org/10.1109/TNS.2012.2201972>
63. CMS Collaboration. (2008). *The CMS experiment at the CERN LHC*. JINST, 3:S08004. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/3/08/S08004>
64. Christian W. Fabjan and Fabiola Gianotti Calorimetry for particle physics *Rev. Mod. Phys.* 75, 1243 – Published 15 October 2003 DOI:<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.1243>
65. Murzin V. S., Principles and application of the ionization calorimeter, *Progress in elementary particle and cosmic ray physics*, v. 9, Amst., 1967

66. R. Wigmans, M. Vogel, *Calorimetry - Energy Measurements in Particle Physics*, 2nd edition, Oxford Science Publications, Oxford, 2017, ISBN 9780198786351 monograph, 880 pp DOI: 10.1080/00107514.2018.1450300
67. Lecoq, P. (2016). *Development of new calorimeter technologies for future colliders*. Nucl. Instrum. Meth. A, 809, 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.11.077>
68. Ugo Amaldi, *Fluctuations in Calorimetry Measurements*, Physica Scripta, Volume 23 (1981). DOI 10.1088/0031-8949/23/4A/012
69. M.G. Paff, S.D. Clarke, R.T. Kouzes, и S.A. Pozzi, «Fast and thermal neutron detectors for radiation portal monitors», IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC), 2017. doi: 10.1109/NSSMIC.2017.8532639.
70. R.T. Kouzes, Richard T. "The ^3He Supply Problem." (PNNL-18388), Pacific Northwest National Lab., Richland, WA (United States), May 2009. <https://doi.org/10.2172/956899>
71. K.A. Guzman-Garcia, H.R. Vega-Carrillo, E. Gallego, J.A. Gonzalez-Gonzalez, A. Lorente, S. Ibañez-Fernandez, « $^{10}\text{B}+\text{ZnS}(\text{Ag})$ as an alternative to ^3He -based detectors for Radiation Portal Monitors», *EPJ Web Conf.*, 153, c. 07008, 2017, doi: 10.1051/epjconf/201715307008.
72. B.M. van der Ende, L.Li, D.Godin, B.Sur, «Stand-off nuclear reactor monitoring with neutron detectors for safeguards and non-proliferation applications», *Nat. Commun.*, vol. 10, Article number: 1959 (2019), doi: 10.1038/s41467-019-09967-4.
73. T. Kojima, M. Katagiri, N. Tsutsui, K. Imai, M. Matsubayashi, и K. Sakasai, «Neutron scintillators with high detection efficiency», *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 529, is. 1–3, 21 August 2004, p. 325-328, doi: 10.1016/j.nima.2004.05.005.
74. Shahri KK, Motavalli LR, Hakimabad HM. Neutrons applications in cancer treatment and in specific diagnostics. *Hell J Nucl Med*. 2011 May-Aug;14(2):110-3. PMID: 21761010.

75. Tsoufanidis, Nicholas. Measurement and Detection of Radiation (2nd ed.). (1995) Washington, D.C.: Taylor & Francis. pp. 467–501. ISBN 978-1-56032-317-4.
76. Kouzes, Richard T. "The ^3He Supply Problem." (PNNL-18388), Pacific Northwest National Lab., Richland, WA (United States), May 2009. <https://doi.org/10.2172/956899>
77. Kojima, T., Katagiri, M., Tsutsui, N., Imai, K., Matsubayashi, M., & Sakasai, K. (2004). Neutron scintillators with high detection efficiency. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2004, 529(1-3), p. 325–328. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.05.005>.
78. UA Patent 89152 (2009).
79. US Patent 7800073 (2010).
80. UA Patent 110355 (2015).
81. T. Tojo, T. Nakajima, «Preparation of thermal neutron scintillators based on a mixture of ZnS(Ag) , 6LiF and polyethylene», *Nucl. Instrum. Methods*, vol. 53, p. 163–166, 1967, doi: 10.1016/0029-554X(67)91347-X.
82. R.T. Kouzes, J.H. Ely, L.E. Erikson, W.J. Kernan, D.C. Stromswold, M.L. Woodring, «Full Scale Coated Fiber Neutron Detector Measurements», PNNL-19264, 976988, 2010.
83. Zhuang Youxiang, Jin Yongli, & Wang Jimin. (2002). The evaluation of cross sections for $n + ^6\text{Li}$ reaction, China Nuclear Science and Technology Report, CNIC-01718 (T. 1, Issue 6, p. 43–45).
84. A. Prosdocimi, A.J. Deruytter, A precise determination of the thermal neutron absorption cross section of ^{10}B and natural boron by time of flight, *Journal of Nuclear Energy, Parts A/B*, 1J, 83 (1963), [https://doi.org/10.1016/0368-3230\(63\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0368-3230(63)90027-2)
85. Siebach J., Characterization of He-3 Detectors Typically Used in International Safeguards Monitoring (2010), 17 p.
86. Richard T. Kouzes, James H. Ely, Luke E. Erikson, Warnick J. Kernan, Azaree T. Lintereur, Edward R. Siciliano, Daniel L. Stephens, David C. Stromswold,

Renee M. Van Ginhoven, Mitchell L. Woodring, Neutron detection alternatives to ^3He for national security applications, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Volume 623, Issue 3, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.08.021>.

87. U.S. Government Accountability Office, «Neutron Detectors: Alternatives to using Helium-3», Center for Science, Technology, and Engineering, GAO-11-753, September (2011), p. 1.

88. J.E. McMillan, A.J. Cole, A. Kirby et al., Thermal neutron scintillators using unenriched boron nitride and zinc sulfide, *Journal of Physics Conference Series*, June 2015, 620(1):012011, DOI:10.1088/1742-6596/620/1/012011.

89. T. Gürdal, H. Yücel, «Design and Development of a Portable Neutron Detection System Based on a ^6Li -Doped $\text{ZnS}(\text{Ag})$ Scintillator», *Nucl. Technol.*, vol. 211, is. 5, p. 1056–1065, 2025, doi: 10.1080/00295450.2024.2370701.

90. P.M. Zhmurin, V.O. Tarasov, A.Yu. Boyarintsev, T.G. Sibilieva, M.L. Sibilyev, D.A. Yelisieiev, V.D. Alekseev, Yu.O. Hurkalenko, «Scintillation element for thermal neutron detection based on ZnS:Ag /carborane material», *Funct. Mater.*, 2025; 32 (2): 272-276, doi:<https://doi.org/10.15407/fm32.02.272>

91. S. Stave, M. Bliss, R. Kouzes, A. Lintereur, S. Robinson, E. Siciliano, L. Wood, « LiF/ZnS neutron multiplicity counter», *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 784, p. 208–212, 2015, doi: 10.1016/j.nima.2015.01.039.

92. International standard ISO 17296-1:2015(E), Additive manufacturing — General principles.

93. Gaurav Prashar, Hitesh Vasudev, Dharam Bhuddhi, Additive manufacturing: expanding 3D printing horizon in industry, *International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM)* (2023) 17:2221–2235, <https://doi.org/10.1007/s12008-022-00956-4>

94. Chang, J.; He, J.; Mao, M.; Zhou, W.; Lei, Q.; Li, X.; Li, D.; Chua, C.-K.; Zhao, X. Advanced Material Strategies for Next-Generation Additive Manufacturing. *Materials* 2018, 11, 166. <https://doi.org/10.3390/ma11010166>

95. Mehrpouya, M.; Dehghanghadikolaei, A.; Fotovvati, B.; Vosooghnia, A.; Emamian, S.S.; Gisario, A. The Potential of Additive Manufacturing in the Smart Factory Industrial 4.0: A Review. *Appl. Sci.* 2019, 9, 3865. <https://doi.org/10.3390/app9183865>
96. Zhou, L.; Miller, J.; Vezza, J.; Mayster, M.; Raffay, M.; Justice, Q.; Al Tamimi, Z.; Hansotte, G.; Sunkara, L.D.; Bernat, J. Additive Manufacturing: A Comprehensive Review. *Sensors* 2024, 24, 2668. <https://doi.org/10.3390/s24092668>
97. O.B. Zgalat-Lozynskyy, Materials and Techniques for 3D Printing in Ukraine (Overview). *Powder Metall Met Ceram* 61, 398–413 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11106-023-00327-y>
98. Y. Mishnayot et al. Three-dimensional printing of scintillating materials, *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014) 085102. DOI: 10.1063/1.4891703
99. Dong Geon Kim et al. Performance of 3D Printing Plastic Scintillator by Applying OLED Wavelength Shifter, *Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting Gyeongju, Korea, October 26-27, 2017*
100. Jaebum Son et al. Improved 3D Printing Plastic Scintillator Fabrication, *Journal of the Korean Physical Society*, 2018, 73, 887-892. DOI: 10.3938/jkps.73.887.
101. S. Lee et al. Characterization of plastic scintillator fabricated by UV LED curing machine, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2019, 929. DOI: 10.1016/j.nima.2019.03.048.
102. Dong-Geon Kim et al. Performance of 3D printed plastic scintillators for gamma-ray detection, *Nuclear Engineering and Technology*, 2020, 52, 2910-2917. DOI: 10.1016/j.net.2020.05.030.
103. Dong-geon Kim et al. Characteristics of 3D Printed Plastic Scintillator. *EPJ Web of Conferences* 225, 01005 (2020), ANIMMA 2019. DOI: 10.1051/epjconf/202022501005
104. Ł. Kapłon et al. Investigation of the light output of 3D-printed plastic scintillators for dosimetry applications, *Radiation Measurements*, Volume 158, 2022, 106864, ISSN 1350-4487, DOI: 10.1016/j.radmeas.2022.106864.

105. N. Lynch, T. Monajemi, J. Robar. Characterization of novel 3D printed plastic scintillation dosimeters, *Biomedical Physics & Engineering Express*, 2020, 6. DOI: 10.1088/2057-1976/aba880
106. Т.Г.Сібільєва, дисертаційна робота на здобуття наукового ступеня доктора філософії, Виготовлення сцинтиляторів на основі полістиролу методом 3d-друку, ИСМА НАН України, 2025, УДК 678.746.2:678.027.94
107. P. Stowell, Z. Kutz, S. Fargher and L.F. Thompson, 3D Printing Neutron Detectors using Scintillating BN/ZnS Resin, *Journal of Instrumentation*, Volume 16, January 2021, DOI 10.1088/1748-0221/16/01/P01003
108. Lydia V. Ermakova, Valery V. Dubov, Rasim R. Saifutiyarov, Daria E. Kuznetsova, Maria S. Malozovskaya, Petr V. Karpyuk, Georgy A. Dosovitskiy and Petr S. Sokolov, Influence of Luminescent Properties of Powders on the Fabrication of Scintillation Ceramics by Stereolithography 3D Printing, *Ceramics* 2023, 6, 43-57, <https://doi.org/10.3390/ceramics6010004>
109. Divya Pandya, Nisha Oad, Sheetal Rawat, Brijesh Tripathi, Pavan Gurralla, Partha Sarathi Sarkar, Mohit Tyagi, Apoorva Bhatt, 3D printed microcrystalline CsI:Tl composite scintillating thin films for X-ray imaging, *Radiation Measurements*, Volume 178, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2024.107301>
110. S. Wickramasinghe, T. Do, P. Tran, FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. *Polymers* 2020, 12, 1529. <https://doi.org/10.3390/polym12071529>
111. T. Sibilieva, V. Alekseev, S. Barsuk, S. Berns, E. Boillat, I. Boiaryntseva, A. Boyarintsev, A. Carbone, A. De Roeck, S. Dolan, T. Driuk, A. Gendotti, I. Gerasymov, B. Grynyov, S. Hugon, U. Kose, O. Opolonin, A. Rubbia, D. Sgalaberna, M. Sibilyev, S. Tretyak, T. Weber, J. Wuthrich, X. Zhao, «3D printing of inorganic scintillator-based particle detectors», 2023, *JINST* 18, P03007. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/18/03/P03007>
112. Thomas Duda, L. Venkat Raghavan, 3D Metal Printing Technology, *IFAC-PapersOnLine*, Volume 49, Issue 29, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2016.11.111>

113. E. Herderick, Additive Manufacturing of Metals: A Review, The Ohio State University, Engineering, Materials Science, Published 2011
114. M. Yakouta, M.A. Elbestawib, S.C. Veldhuis, A Review of Metal Additive Manufacturing Technologies, Solid State Phenomena (Volume 278), 2018, DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.278.1
115. Patent US10563292B2, Feb. 18, 2020, Metal material for 3-dimensional printing, method for manufacturing the same, and method for 3-dimensional printing using the same
116. F. Cardarelli. Materials Handbook . A Concise Desktop Reference. - Springer, 2008. - С. 210. - ISBN 978-1-84628-669-8. DOI:10.1007/978-1-84628-669-8
117. Екструдер лабораторний Noztek Pro HT
<https://noztek.com/product/noztek-pro/>
118. 3D-принтер Creatbot F430 <https://www.creatbot.com/ru/f430>
119. Програмне забезпечення AutoCAD компанії Autodesk
<https://www.autodesk.com/products/autocad/overview>
120. Програмне забезпечення CreateWare компанії Creatbot
<https://www.creatbot.com/ru/download>
121. О.П. Масючок, М.В. Юрженко та ін., Дослідження впливу параметрів fdm 3d друку на процеси формування, структуру та властивості виробів з полілактиду, ISSN 0005-111X, Автоматичне зварювання, №11, 2023, DOI: <https://doi.org/10.37434/as2023.11.09>
122. Аналізатор CAEN 5770 <https://www.caen.it/products/dt5770/>
123. S.O. Tretyak, O.V. Popkova, A measuring complex for control the uniformity of the light output of scintillators, Functional Materials 25 (4), 2018, p. 835-837
124. S.M. Galkin, I.A. Rybalka, I.A. Tupitsyna, V.S. Zvereva, V.A. Litichevskiy, The development of flexible scintillation panels based on chalcogenide and oxide phosphors for advanced x-ray scanners and tomographs,

Science and Innovation. 12 (6) (2016) 37–45,
doi:<https://doi.org/10.15407/scine12.06.037>

125. Mac-спектрометр ICP MS <https://www.shimadzu.com.ua/spectral-equipment/icpms-2030?lang=ru>

126. C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret-Courchesne, P. Dorenbos, P. Lecoq, M. Nikl, A. N. Vasil'ev, A. Yoshikawa and R. Y. Zhu, "Needs, Trends, and Advances in Inorganic Scintillators," IEEE Trans. Nucl. Sci. 65 (2018) no.8, 1977-1997, doi:10.1109/TNS.2018.2840160

127. E. Auffray. Scintillation properties and radiation hardness of the Ce-doped, Codoped Ce, Mg garnet crystals and garnet crystal fibers development, LHCb upgrade calorimeter, available at <https://indico.cern.ch/event/706303/contributions/2898330/attachments/1605966/2548030/GarnetpropertiesEauffray23022018.pdf>(accessed on August 18th, 2022)

128. L. Martinazzoli, N. Kratochwil, S. Gundacker, E. Auffray. Scintillation properties and timing performance of state-of-the-art Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ single crystals, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A, 1000 (2021) 165231, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165231>

129. L. Martinazzoli, N. Kratochwil, S. Gundacker, E. Auffray. Formation of color centers at X-ray irradiation of ZnSe single crystals, Radiation Measurements, (2020) 106232, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165231>

130. V. Ryzhikov и др., «Combined detectors based on ZnSe(Te), CsI(Tl) and Si-PIN-PD for separate detection of alpha, beta and gamma radiation», Nucl. Sci. IEEE Trans. On, 47, cc. 1979–1981, jan. 2001, doi: 10.1109/23.903832.

131. V. Ryzhikov et al., "Combined detectors based on ZnSe(Te), CsI(Tl) and Si-PIN-PD for separate detection of alpha, beta and gamma radiation," in IEEE Transactions on Nuclear Science, vol. 47, no. 6, pp. 1979-1981, Dec. 2000, doi: 10.1109/23.903832

132. S. Galkin, I. Rybalka, L. Sidelnikova, A. Voloshinovskii, H. Kraus, и V. Mykhaylyk, «Performance of ZnSe-based scintillators at low temperatures», J. Lumin., 239, c. 118360, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118360.

133. S. Jagtap, P. Chopade, S. Tadepalli, A. Bhalerao, и S. Gosavi, «A review on the progress of ZnSe as inorganic scintillator», *Opto-Electron. Rev.*, 27, vol. 1, сс. 90–103, mar. 2019, doi: 10.1016/j.opelre.2019.01.001.
134. W. G. Cross, H. Ing, и N. Freedman, «A short atlas of beta-ray spectra», *Phys. Med. Biol.*, 28, vol. 11, с. 1251, nov. 1983, doi: 10.1088/0031-9155/28/11/005.
135. Y. Cao и др., «Long-term variation of ^{90}Sr and ^{137}Cs in environmental and food samples around Qinshan nuclear power plant, China», *Sci. Rep.*, 11, vol. 1, с. 20903, oct. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-00114-y.
136. S. Yamamoto и J. Hatazawa, «Development of an alpha/beta/gamma detector for radiation monitoring», *Rev. Sci. Instrum.*, 82, vol. 11, с. 113503, nov. 2011, doi: 10.1063/1.3658821
137. Jiri A. Mares, Vitalii Gorbenko, Romana Kucerkova, Petr Prusa, et al., Scintillation Characteristics of the Single-Crystalline Film and Composite Film-Crystal Scintillators Based on the Ce-Doped $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ Mixed Garnets under Alpha and Beta Particles, and Gamma Ray Excitations, *Materials*. 2022; 15(22):7925. <https://doi.org/10.3390/ma15227925>
138. Lindstrom J. Radioluminescence: A simple model for fluorescent layer. Thesis for: Licentiate. 2011. P. 61, <https://www.researchgate.net/publication/255717196>
139. I. Gerasymov, T. Nepokupnaya, A. Boyarintsev, O. Sidletskiy, D. Kurtsev, O. Voloshyna, O. Trubaieva, Y. Boyarintseva, T. Sibilieva, A. Shaposhnyk, O. Opolonin, S. Tretyak. GAGG:Ce composite scintillator for X-ray imaging, *Optical Materials* 109, 2020, 110305, doi:10.1016/j.optmat.2020.110305
140. Т.А Непокупна, дисертаційна робота на здобуття наукового ступеня доктора філософії, Технологія виробництва комбінованих детекторів іонізуючого випромінювання, УДК [539.1.074.3:546.22/.24:678.746.2]+621.383.292
141. ISMA's production <http://www.isma.kharkov.ua/en/node/31>
142. A. Boyarintsev, N. Galunov, I. Gerasymov, N. Karavaeva, A. Krech, L. Levchuk, V. Popov, O. Sidletskiy, P. Sorokin, O. A. Tarasenko. Radiation-resistant

composite scintillators based on GSO and GPS grains, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A-accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2017. doi:10.1016/J.NIMA.2016.10.034

143. A. Boyarintsev, N. Galunov, I. Gerasymov, T. Gorbacheva, B. Grinyov, N. Karavaeva, S. U. Khabuseva, A. Krech, L. Levchuk, E. Martynenko, V. Popov, O. Sidletskiy, O. A. Tarasenko. Radiation Resistance of Composite Scintillators, Problems of Atomic Science and Technology, 2019. doi:10.46813/2019-121-060

144. A. Krech, N. Galunov, A. Boyarintsev, et al., Radiation Resistance of Composite Scintillators Based on Grains of Oxide Single Crystals, Acta Physica Polonica A., 141 (4) (2022) 426-435.

145. Rumeysa İncesu and Tarkan Akderya, The Influence of Printing Speed and Temperature on the Mechanical, Absorptive, and Morphological Properties of PLA-Based Hybrid Materials Produced with an FDM-Type 3D Printer, Polymers 2024, 16(19), 2771, <https://doi.org/10.3390/polym16192771>

146. T. Furuno, A. Koshikawa, et al, Response of the GAGG(Ce) scintillator to charged particles compared with the CsI(Tl) scintillator, 2021 JINST 16 P10012, DOI 10.1088/1748-0221/16/10/P1001

147. Technical data sheet GAGG:Ce https://www.advatech-uk.co.uk/gagg_ce.html

148. Technical data sheet GOS:Pr <https://www.shalomeo.com/Scintillators/gos-scintillator-array/product-2366.html>

149. M. Debenham, Refractive indices of zinc sulfide in the 0.405-13- μ m wavelength range. Appl. Opt., 23, 2238-2239 (1984), <https://doi.org/10.1364/AO.23.002238>

150. Technical data sheet ZnSe, <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1190>

151. Transmission Spectrum of 1.0 mm thick Microscopy Slide of mcs-PS-17, <https://www.microfluidic-chipshop.com/microfluidics/materials-in-microfluidics/polymers-in-microfluidics/ps/>

152. H. Rodríguez-Tobías et al. Effect of Zinc Oxide Nanoparticles Concentration on the Mechanical Properties and UV Protection of In Situ Synthesized ABS Based Nanocomposites. Macromolecular Symposia, 2013, 325-326. DOI:10.1002/masy.201200027
153. Sujin Kim, Ji-Hoon Kang, Kyung Bin Song, Development of a Sword Bean (*Canavalia gladiata*) Starch Film Containing Goji Berry Extract, May 2020 Food and Bioprocess Technology 13(1), DOI:10.1007/s11947-020-02447-4
154. Joram, C. (2009). Transmission curves of plexiglass (PMMA) and optical grease, <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:137138889>
155. N. Sultanova, S. Kasarova, I. Nikolov. Dispersion properties of optical polymers. Acta Physica Polonica A 116, 585-587 (2009), DOI:10.12693/APhysPolA.116.585
156. Refractive Index of Common Polymers and Plastics, <https://matmake.com/properties/refractive-index-of-polymers-and-plastics.html>
157. CAS DataBase List Styrene Butadiene Rubber https://amp.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7476376.htm
158. Параметри друку ABS <https://all3dp.com.ua/abs-plastik>
159. Параметри друку SBS <https://tehnodorexpo.com/index.pl?act=PRODUCT&id=62>
160. Параметри друку PMMA <https://3ddevice.com.ua/product/plastik-pmma-klema-prozoryy-175-285-300-mm/>
161. Огляд Polystyrene BASF the chemical company https://zeus.phys.uconn.edu/wiki/images/Polystyrene_properties.pdf
162. Планетарний млин Fritsch PULVERISETTE 5/2 <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-52-classic-line/>
163. C.W. Fabjan and F. Gianotti, Calorimetry for particle physics, Rev. Mod. Phys. 75, 1243 – Published 15 October, 2003, DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.1243>

164. G. Barbiera, F. Cadoux, A. Clark et al, Design and assembly of double-sided silicon strip module prototypes for the ATLAS upgrade strip tracker, ATLAS NOTE ATL-UPGRADE-PUB-2011-002, November 18, 2011
165. RD-36 Collaboration, A Shashlik + Preshower Detector as Electromagnetic Calorimeter For LHC, CERN-DRDC-94-47, CERN-RD-36-STATUS-REPORT-1995
166. V.V. Issakov, O.V. Karavichev, T.L. Karavicheva, A.A. Poblaguev, M.E. Zeller, Development of Shashlyk calorimeter for KOPIO, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 531, Issue 3, 2004, Pages 467-480, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.05.094>.
167. A Bamberger, S Böttcher, et. al, The ZEUS forward plug calorimeter with lead–scintillator plates and WLS fiber readout, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, Volume 450, Issues 2–3, 2000, Pages 235-252, ISSN 0168-9002, [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00274-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00274-6).
168. A. Berra, S. Cecchini, et. al Longitudinally segmented shashlik calorimeters with SiPM readout, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, Volume 845, 2017, Pages 511-514, ISSN 0168-9002, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.04.025>.
169. R.M. Brown, D.J.A. Cockerill, Electromagnetic calorimetry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, Volume 666, 2012, Pages 47-79, ISSN 0168-9002, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.03.017>
170. FASER calorimeter (модулі LHCb ECAL), https://www.epj-conferences.org/articles/epjconf/pdf/2025/05/epjconf_calor2024_00057.pdf
171. F. Acerbi, A. Branca, C. Brizzolari, et. al, Polysiloxane-based scintillators for shashlik calorimeters, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A 956 (2020) 163379, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.163379>
172. R Becker, G Dissertori, A Gendotti, et. al, Proof-of-principle of a new geometry for sampling calorimetry using inorganic scintillator plates, Journal of

Physics: Conference Series, Volume 587, 2015, DOI 10.1088/1742-6596/587/1/012039

173. A. Arefiev, S. Barsuk, I. Belyaev, et. al, Beam Test Results of the LHCb Electromagnetic Calorimeter, LHCbPublicNote, December 17, 200

174. Weight of the LHCb detector, 4-May-06, https://lhcb.web.cern.ch/lhcb_page/projects/lhcb-background/Detector/DetWeight.htm

175. S. Berns, A. Boyarintsev, S. Hugon, U. Kose, D. Sgalaberna, A. De Roeck, A. Lebedynskiy, T. Sibilieva and P. Zhmurin, “A novel polystyrene-based scintillator production process involving additive manufacturin”, *JINST* 15 (2020). DOI 10.1088/1748-0221/15/10/P10019

176. S. Berns, E. Boillat, A. Boyarintsev at al., Additive manufacturing of fine-granularity optically-isolated plastic scintillator elements, *Journal of Instrumentation*, Volume 17 (2022). DOI 10.1088/1748-0221/17/10/P10045

177. Sergei Kholodenko, Scintillating sampling ECAL technology for the LHCb PicoCal, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, Volume 1066, 2024, 169656, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2024.169656>.

178. Rahim A, Milad A, Yusoff NIM, Airey G, Thom N. Stiffening Effect of Fillers Based on Rheology and Micromechanics Models. *Applied Sciences*. 2021; 11(14):6521. <https://doi.org/10.3390/app11146521>

179. Kozlowski, Marek & Szczurek, S. & Szczurek, Tomasz & Frackowiak, Stanislaw. (2008). Influence of matrix polymer on melt strength and viscosity of wood flour reinforced composites, *International Journal of Material Forming*, 1. 751-754. DOI:10.1007/s12289-008-0284-9

180. . C. Hales, A proof of the Kepler conjecture, *Ann. of Math.* 162 (2005), 1065–1185. MR 2179728. Zbl 1096.52010.

181. D. Caduff, Mechanics of 3D lattice structures produced by rapid prototyping experiments and numerical simulations. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-010124166>

182. E.I. Zubko, Yu.E. Zubko, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 58, Nos. 3-4, July, 2019 Theory and technology of forming process, maximum possible densities of random sphere packing within the composite, DOI 10.1007/s11106-019-00056-1
183. J.Peter R. Baker, Three Dimensional Printing with Fine Metal Powders, M.S, Mechanical Engineering, Massachusetts Institue of Technology, 1997
184. Vasili Baranau, Ulrich Tallarek, Random-close packing limits for monodisperse and polydisperse hard spheres, Soft Matter 10(21), April 2014, DOI:10.1039/c3sm52959b
185. Філамент Rapid 3DShield Tungsten Filament
<https://rapid3dshield.com/3d-shield/>
186. Bartonicek, B, Hnat, V, and Placek, V. Radiation ageing of polymers. Czech Republic: N. p., 1999. Web. doi:10.1007/s10582-999-0065-9
187. Bingjie Zhang, Ran Yan, and Nanrong Zhao Dynamics and glass transition temperature of polystyrene films supported on hydroxyl terminated substrates AIP Advances 10, 045322 (2020); doi: 10.1063/1.5145220
188. Rieger, J. The glass transition temperature of polystyrene. Journal of Thermal Analysis 46, 965–972 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF01983614>
189. Science, Vol. 103, 2597–2607 (2007) <https://doi.org/10.1002/app.25303>
190. Osamura, K. The Bi–Pb–Sn (Bismuth-Lead-Tin) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 9, 274–281 (1988). <https://doi.org/10.1007/BF02881280>
191. Maurizio Angelone, Neutron Detection: Principles, Methods, Issues (and Tips), Associazione EURATOM-ENEA sulla Fusione ENEA C.R. Frascati Via E. Fermi, 45 - 00044 Frascati (Rome) Italy
192. Market Growth Reports, Helium-3 Market Size, Share, Growth, and Industry Analysis, 17 November 2025, <https://www.marketgrowthreports.com/market-reports/helium-3-market-100079>

193. G.M. Rusch, G.M. Hoffman, R.F. McConnell, W.E. Rinehart, Inhalation toxicity studies with boron trifluoride, Volume 83, Issue 1, 1986, Pages 69-78, [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(86\)90323-6](https://doi.org/10.1016/0041-008X(86)90323-6)
194. Azaree Lintereur, Kenneth Conlin, et. al, ^3He and BF_3 neutron detector pressure effect and model comparison, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, Volume 652, Issue 1, 2011, Pages 347-350, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.10.040>.
195. Pyeon, C.H., Chiba, G., Endo, T., Watanabe, K. (2025). Neutron Measurements. In: Reactor Laboratory Experiments at Kyoto University Critical Assembly. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-97-8070-9_9
196. Y. Yehuda-Zada, K. Pritchard, et. al, Optimization of $^6\text{LiF}:\text{ZnS}(\text{Ag})$ scintillator light yield using GEANT4, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A:, Volume 892, 2018, Pages 59-69, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.02.099>.
197. K. Pritchard et al., " $^6\text{LiF}:\text{ZnS}(\text{Ag})$ Neutron Detector Performance Optimized Using Waveform Recordings and ROC Curves," in IEEE Transactions on Nuclear Science, vol. 67, no. 1, pp. 414-421, Jan. 2020, doi: 10.1109/TNS.2019.2953875
198. G. Jeff Sykora, Erik M. Schooneveld, Nigel J. Rhodes, $\text{ZnO}:\text{Zn}/^6\text{LiF}$ scintillator—A low afterglow alternative to $\text{ZnS}:\text{Ag}/^6\text{LiF}$ for thermal neutron detection, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, Volume 883, 2018, Pages 75-82, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.11.052>
199. J. Nattress, I. Jovanovic, Development and operation of a $^6\text{LiF}:\text{ZnS}(\text{Ag})$ —scintillating plastic capture-gated detector, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, Volume 842, 2017, Pages 54-61, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.10.042>.

200. Zada, I.C., Osovizky, A. & Orion, I. Enhanced high-sensitivity multi-layer neutron detector based on LiF:ZnS(Ag) scintillator. *Sci Rep* 14, 31446 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-83129-5>
201. Mauri G., Sykora G., et al., Novel high-efficiency 2D position-sensitive ZnS:Ag/6LiF scintillator detector for neutron diffraction. *J. Appl. Cryst.* 57, 2024, <https://doi.org/10.1107/S1600576724002462>.
202. Nidal Dwaikat, Anan M. Al-Karmi, Application of CR-39 Microfilm for Rapid Discrimination Between Alpha-Particle Sources, *Nuclear Engineering and Technology*, Volume 49, Issue 4, 2017, Pages 881-885, <https://doi.org/10.1016/j.net.2016.12.001>.
203. M.J. Reiney, M. Tryon, B.G. Achhammer, «Study of degradation of polystyrene, using ultraviolet spectrophotometry», *National Bureau of Standards*, Vol. 51, No. 3, p. 155, 1953, <http://archive.org/details/jresv51n3p155>
204. J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight, «Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene)», *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, is. 6, p. 775–784, 2001, [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010301\)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010301)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G).
205. L. Tumarchenko и Y. Vyshnepolskyi, «Evaluation of Fused Deposition Modelling process parameters influence on the porosity of printed parts», *Mech. Adv. Technol.*, vol. 8, is. 3(102), 2024, doi: 10.20535/2521-1943.2024.8.3(102).311016.
206. T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, «Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges», *Compos. Part B Eng.*, vol. 143, p. 172–196, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
207. Q. Sun, G.M. Rizvi, C.T. Bellehumeur, P. Gu, «Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments», *Rapid Prototyp. J.*, vol. 14, is. 2, p. 72–80, 2008, doi: 10.1108/13552540810862028.

208. C. Bellehumeur, L. Li, Q. Sun, P. Gu, «Modeling of Bond Formation Between Polymer Filaments in the Fused Deposition Modeling Process», *J. Manuf. Process.*, vol. 6, is. 2, p. 170–178, 2004, doi: 10.1016/S1526-6125(04)70071-7.
209. A. Kallel, I. Koutiri, E. Babaeitorkamani, A. Khavandi, M. Tamizifar, M. Shirinbayan, A. Tcharkhtchi, «Study of Bonding Formation between the Filaments of PLA in FFF Process», *Int. Polym. Process.*, vol. 34, is. 4, p. 434–444, 2019, doi: 10.3139/217.3718.
210. K. Fukao и Y. Miyamoto, «Glass transitions and dynamics in thin polymer films: Dielectric relaxation of thin films of polystyrene», *Phys. Rev. E*, т. 61, vol. 2, cc. 1743–1754, feb. 2000, doi: 10.1103/PhysRevE.61.1743.
211. R. D. Priestley, L. J. Broadbelt, J. M. Torkelson, K. Fukao, «Glass transition and alpha -relaxation dynamics of thin films of labeled polystyrene», *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, vol. 75, is. 6 Pt 1, p. 061806, 2007, doi: 10.1103/PhysRevE.75.061806.
212. A.Sahnoune, L. Piché, «Glass Transition and Ultrasonic Relaxation in Polystyrene», *MRS Online Proc. Libr. OPL*, vol. 455, is. 183, 1996, doi: 10.1557/PROC-455-183.
213. G.A. Slack, «Thermal Conductivity of II-VI Compounds and Phonon Scattering by Fe²⁺ Impurities», *Phys. Rev. B*, is. 10, p. 3791–3800, 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.6.3791.
214. S. Kasap, P. Capper, «Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials.», Springer Handbooks, Springer International Publishing, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-48933-9.
215. V.Litichevskyi, V.Tarasov, S.Galkin, O.Lalaiaints, E.Voronkin, «Scintillation panels based on zinc selenide for detection alpha radiation», *Funct. Mater.*, vol. 19, is. 4, p. 546–550, 2012, <http://www.functmaterials.org.ua/contents/19-4/fm194-22.pdf>
216. D.C. Harris, M.Baronowski, L.Henneman, L.V. LaCroix, C.Wilson, S.C. Kurzius and others, «Thermal, Structural, and Optical Properties of Cleartran

Multispectral Zinc Sulfide», *Optical Engineering* 47(11), 2008, doi: 10.1117/1.3006123

217. AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE, American National Standard for Dosimetry — Personnel Dosimetry Performance — Criteria for Testing, ANSI-N-13.11-1981, New York (1983)

ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. T. Sibilieva, V. Alekseev, S. Barsuk, S. Berns, E. Boillat, I. Boiaryntseva, A. Boyarintsev, A. Carbone, A. De Roeck, S. Dolan, T. Driuk, A. Gendotti, I. Gerasymov, B. Grynyov, S. Hugon, U. Kose, O. Opolonin, A. Rubbia, D. Sgalaberna, **M. Sibilyev**, S. Tretyak, T. Weber, J. Wuthrich, X. Zhao. 3D printing of inorganic scintillator-based particle detectors. 2023, JINST 18, P03007. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/18/03/P03007> (**Scopus, Q2**)
2. **M. Sibilyev**, S. Barsuk, A. Boyarintsev, A. Carbone, O. Kolesnikov, T. Sibilieva, Development of material and method for 3D printing an absorber for a sampling detector, *Funct. Mater.* 2024; 31 (4): 592-600. DOI:10.15407/fm31.04.592 (**Scopus, Q4**)
3. P.M. Zhmurin, V.O. Tarasov, A.Yu. Boyarintsev, T.G. Sibilieva, **M.L. Sibilyev**, D.A. Yelisieiev, V.D. Alekseev, Yu.O. Hurkalenko, Scintillation element for thermal neutron detection based on ZnS:Ag/carborane material, *Funct. Mater.*, 2025; 32: 272-276, doi:<https://doi.org/10.15407/fm32.02.272>. (**Scopus, Q4**)
4. **M.L. Sibilyev**, A.Yu. Boyarintsev, O.V. Kolesnikov, V.O. Novgorodtsev, T.G. Sibilieva, 3D printing of a scintillation element for thermal neutron detection based on ZnS:Ag/B₂O₃, *Funct. Mater.* 2025; 32 (4): 705-714. <https://doi.org/10.15407/fm32.04.705> (**Scopus, Q4**)
5. **M.L. Sibilyev**, O.V. Kolesnikov, V.O. Novgorodtsev, T.G. Sibilieva, 3D printing of heterogeneous detector elements for registering high-energy particles, *Funct. Mater.* 2026; 33: 127-134, <https://doi.org/10.15407/fm33.01.127> (**Scopus, Q4**)
6. Патент України на винахід «Сцинтиляційний елемент для реєстрації теплових нейтронів» № 130763 від 06.05.2026 / Жмурін П.М., Бояринцев А.Ю, Сібілева Т.Г., **Сібілев М.Л.**, Алексєєв В.Д., Єлісєєв Д.А., Єлісєєва О.В.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

7. Патент України на корисну модель. Сцинтиляційний модуль гетерогенного детектору, отриманого 3D-друком. / **Сібілєв М.Л.**, Колесніков О.В., Сібілєва Т.Г. № 158289 від 16.01.2025.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. **M.L. Sibilyev**, O.V. Kolesnikov, A.Yu. Boyarintsev, T.G. Sibilieva Development of 3D printing technology for constituent elements of the Shaslyk-type detectors with improved energy resolution. International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications". Kharkiv, Ukraine, September 18 – 20, 2023.

9. Т.Г. Сібілєва, **М.Л. Сібілєв**, О.В. Єлісєєва, В.Д. Алексєєв. Комбіновані детектори поліметилметакрилат/ZnS:Ag для реєстрації швидких нейтронів та альфа-випромінювання. II Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Achievements of 21st Century Scientific Community». Збірник тез: 16-17 вересня 2024р., Дніпро, Україна. С.229-231

10. О.В. Єлісєєва, Ю.О. Гуркаленко, **М.Л. Сібілєв**, І.О. Мельник. Сцинтиляційний елемент для реєстрації теплових нейтронів. LXXX Міжнародна інтернет-конференція «Innovations of modern sciences». Збірник тез: 29-30 листопада 2024 р., Люблін, Польща

11. **М.Л. Сібілєв**, О.В. Колесніков, Т.Г. Сібілєва. Розробка матеріалу та методу 3d друку абсорберу для гетерогенного детектора. International scientific-practical conference modern science: problems, prospects, innovations, December 21, 2024, Aarhus, Denmark, с. 37-40.

12. **M.Sibilyev**, A.Boyarintsev, O.Kolesnikov, T.Sibilieva, D.Yelisieiev, P.Zhmurin, 3D printing of a scintillation element for thermal neutron detection based on ZnS:Ag/boron, International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", October 14-16, 2025, Lviv.

13. **М.Л. Сібілев, О.В. Колесніков, Т.Г. Сібілева,** 3D-друк композиційних сцинтиляторів, Міжнародна науково-практична конференція «International experience in scientific research», 23-25.10.2025 р., Чикаго, США

ДОДАТОК Б. Відомості про апробацію результатів дисертації

1. International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications". Kharkiv, Ukraine, September 18 – 20, 2023.
2. II Міжнародна науково-практична інтернет-конференція «Achievements of 21st Century Scientific Community». 16-17 вересня 2024р., Дніпро, Україна.
3. LXXX Міжнародна інтернет-конференція «Innovations of modern sciences». 29-30 листопада 2024 р., Люблін, Польща
4. International scientific-practical conference modern science: problems, prospects, innovations, December 21, 2024, Aarhus, Denmark.
5. International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", October 14-16, 2025, Lviv.
6. Міжнародна науково-практична конференція «International experience in scientific research», 23-25.10.2025 р., Чикаго, США.

ДОДАТОК В. Реєстраційна картка технології

1. Технологія отримання порошку сульфиду цинку, активованого сріблом, для реєстрації альфа-часток та нейтронів, державний реєстраційний номер 0624U000112.