

Implantação de Íons de Nitrogênio em PMMA Através de uma Fonte Kaufman

Cristian Padilha Fontoura*, Cesar Henrique Wanke*, Cesar Aguzzoli*

Resumo

A modificação de superfícies é uma técnica que a engenharia tem feito uso há muito tempo, para melhoria de propriedades em materiais. O poli metil-metacrilato (PMMA), por ser um material de constante uso em aplicações biomédicas, exige que sua superfície apresente características favoráveis à adesão celular e compatibilidade com tecidos. Os polímeros, de uma maneira geral, quando submetidos a tratamentos em plasma, tendem a formar grupos funcionais que alteram propriedades ópticas, químicas, físicas e de biocompatibilidade. Em função disso, este trabalho propôs realizar a funcionalização de substratos de PMMA através da fonte de íons Kaufman. Amostras de PMMA foram submetidas ao feixe de íons de nitrogênio gerado pela fonte Kaufman, em diversas condições. A caracterização foi feita pelas técnicas de GD-OES, FTIR e EDS. Ficou comprovado, através do perfil de concentração de nitrogênio obtido por GD-OES, que a quantidade de nitrogênio na superfície aumenta gradativamente com o tempo de implantação e a potência. Outro indício foi a análise em FTIR, que mostrou presença de aminas nas faixas entre $1654-655\text{ cm}^{-1}$ e $3300-3700\text{ cm}^{-1}$. A análise em EDS, porém, comprovou também a presença de ferro e cromo, agentes citotóxicos, que precisam ser eliminados para a continuidade dos trabalhos.

Palavras-chave

Implantação de íons de nitrogênio, fonte de íons Kaufman, modificação superficial de PMMA

Implantation of Nitrogen Ions through a Kaufman Ion Source

Abstract

Surface modification is a technique that engineering has been using for a long time, in order to improve the properties of materials. Poly (methyl methacrylate) (PMMA), for being a material of constant use in biomedical applications, demands that its surface offers favorable characteristics in cell adhesion and tissue compatibility. Polymers, generally speaking, when submitted to plasma treatments, tend to form functional groups that alter optical, chemical, physical and biocompatibility properties. Taking all of this into consideration, this work proposed to functionalize PMMA substrates through a Kaufman ion source. PMMA samples were submitted to a nitrogen ion beam generated through the Kaufman source, in different conditions. Characterization was carried out by the techniques of GD-OES, FTIR and EDS. It was proved, through nitrogen concentration profile obtained by GD-OES, that the amount of nitrogen in the surface increased gradually with implantation time and supplied power. The FTIR analysis was another evidence of nitrogen presence, as amines were detected in the bands between $1654-655\text{ cm}^{-1}$ and $3300-3700\text{ cm}^{-1}$. The EDS analysis, though, proved that iron and chromium, cytotoxic agents, are also present and therefore, they must be eliminated from the process, so that future studies can be carried out.

Keywords

Nitrogen ion implantation, Kaufman ion source, surface modification of PMMA

I. INTRODUÇÃO

O poli metil metacrilato (PMMA) é um importante material, dentre os polímeros acrílicos e tem sido usado em diversas aplicações desde a sua primeira aparição no mercado, em 1933 [1]. Dentre elas, destacam-se as aplicações médicas, biomédicas e industriais [2, 3]. A modificação de superfície de materiais poliméricos é fundamental para alcançar melhores propriedades mecânicas, tribológicas e morfológicas [4-6]. Técnicas com a irradiação iônica, para aumento da dureza [7] e imersão em plasma de baixa potência a fim de melhoria nas

propriedades ópticas [8] aplicadas ao PMMA são exemplos de recentes aplicações da engenharia de superfícies ao material.

Tratamentos em PMMA com plasma vêm buscando principalmente alterações na superfície de modo a criar grupos funcionais como carboxilas, hidroxilas e aminas. Tais grupos funcionais podem ser usados para a fabricação de sensores [9] ou a transformação de superfícies hidrofóbicas em hidrofílicas [10, 11], aumentando a adesão da superfície [12].

Fonte de íons é aplicada em vários materiais, incluindo os polímeros [13-18]. No caso específico do PMMA, é utilizada para aumentar a rugosidade [19], melhorar as propriedades

* Universidade de Caxias do Sul – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

E-mails: cfontoura@ucs.br, chwanke@ucs.br, caguzzol@ucs.br

Data de envio: 27/05/2017

Data de aceite: 07/08/2017

ópticas [20-22], químicas [21, 22], estruturais [22], e aumentar a absorção de proteínas [23].

Por muito tempo as fontes de íons comerciais do tipo *end-hall* foram investigadas como uma alternativa dentro da tecnologia de propulsão elétrica [24]. Hoje, o *design end-hall* é utilizado em outras funções, agindo como um canhão de íons em aplicações e processos de engenharia de superfícies, tais como limpeza, *etching* e assistência em deposição de filmes finos em substratos [25, 26].

Estudo prévio mostra que o bombardeamento de íons de nitrogênio gerado em uma fonte Kaufman ajuda a reduzir o tempo de tratamento com maior concentração de nitrogênio [27]. Processos convencionais de implantação de íons geralmente requerem longos tempos de tratamento e elevada energia [28-30]. Portanto, o uso de fontes de íons que reduz o tempo de implantação pode ser uma alternativa industrial aos processos convencionais, no que diz respeito à implantação de íons de elementos gasosos.

O objetivo deste trabalho é investigar a modificação química da superfície do poli metil metacrilato (PMMA) causado pelo bombardeamento de íons de nitrogênio gerados por uma fonte Kaufman.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 ilustra o funcionamento da fonte de íons Kaufman EH200, sem grade e projetada para íons de baixa energia e altas correntes. A injeção de gás ocorre pela placa traseira. Os íons são gerados pelo fornecimento de descarga elétrica, com a diferença de potencial sendo produzido por elétrons das linhas de campo magnético do cátodo-neutralizador que cruzam o caminho até o ânodo. A aceleração dos íons ocorre em um plasma quase-neutro, com densidades aproximadamente iguais de elétrons e íons. O feixe de íons equivale a aproximadamente 20-30% da corrente de descarga e a energia média dos íons é de aproximadamente 60-70% da tensão de descarga [31, 32]. A fonte opera em pressões abaixo de 0,13 Pa [31, 33]. A existência do feixe foi comprovada através de medições com um copo de Faraday, posto na câmara em posição perpendicular à fonte. As leituras foram realizadas alterando-se a tensão de descarga.

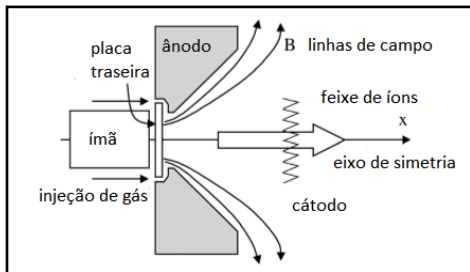


Fig. 1: Geometria da fonte de íons *end-hall* sem grade. Adaptação de [31].

A fonte Kaufman foi acoplada de forma direta à câmara de vácuo (Figura 2), através de uma base projetada para suportar a própria fonte, sensores de pressão e bomba de vácuo. A câmara de vácuo tem 30 cm de altura e 30 cm de diâmetro, equipada com uma bomba de alto vácuo turbomolecular de

pressão máxima de saída de 1×10^{-4} Pa, acoplada em série com uma bomba mecânica de vácuo. O porta-amostra fica posicionado a uma distância de aproximadamente 20 cm do centro da fonte, conforme mostrado na Figura 2.

Previamente, diversos testes foram realizados para garantir estanqueidade para atingir e manter pressão de base recomendada pelo fabricante da fonte, que é da ordem de 10^{-1} Pa. Para a ionização foram utilizados argônio e nitrogênio (pureza de 99,9992%), fornecidos de linhas diretamente ligadas ao controlador de fluxo da fonte.

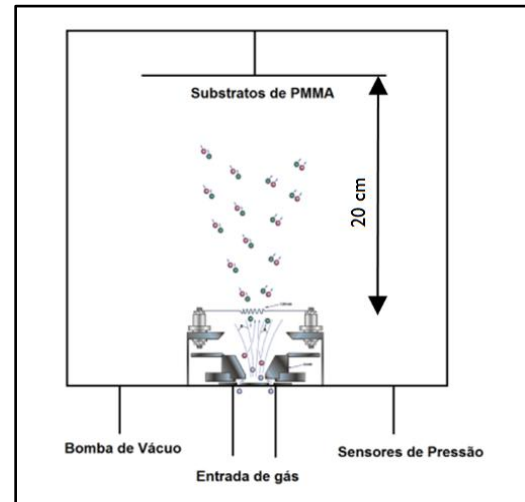


Fig. 2: Esquema da câmara de vácuo, mostrando o posicionamento dos equipamentos.

Para testar e caracterizar a implantação de íons produzidos pela fonte, amostras de PMMA foram submetidas à implantação de íons de nitrogênio. Previamente, elas foram cortadas de uma chapa com espessura de 3 mm em amostras de aproximadamente 10 x 5 mm. Elas foram lavadas em banho ultrassônico, submersas em álcool isopropílico durante 30 minutos, a fim de evitar contaminações externas. Após secas, as amostras foram colocadas no porta-amostra. Os parâmetros de implantação são mostrados na Tabela 1.

TABELA 1: Condições de implantação de nitrogênio

Amostra	Tempo [min.]	Potência [W]	Fluxo de N ₂ [sccm]
I	60	100	2,6
II	120	100	2,5
III	180	100	2,3
IV	60	150	2,4
V	120	150	2,4
VI	180	150	2,5

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para determinar quais grupos funcionais foram formados a partir da implantação de íons de nitrogênio. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando 64 varreduras com uma resolução de 1 cm^{-1} , usando o acessório ATR (refletância total atenuada). O equipamento utilizado foi o Perkin-Elmer – modelo Spectrum 400 que se encontra no Laboratório de Caracterização de

Materiais II – LCMAT II da Universidade de Caxias do Sul – UCS.

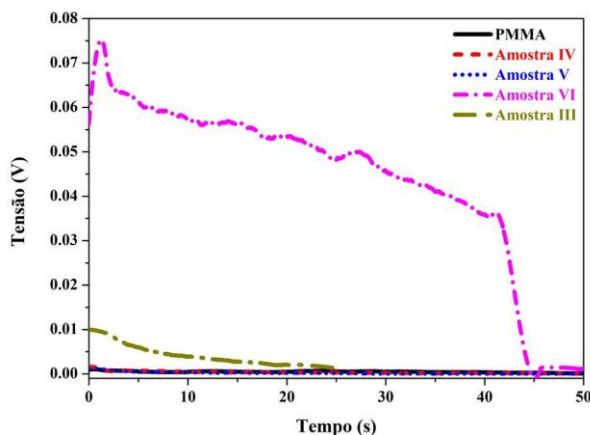
A composição química em profundidade foi determinada utilizando-se a espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente (GD-OES). O equipamento utilizado foi o Horiba Scientific, modelo GD-Profilor 2, que se encontra no Laboratório de Caracterização de Superfícies em NanoEscala (LaCaSuNE) da UCS. Foi utilizada uma potência de RF 50 W, e pressão de 550 Pa.

III. RESULTADOS

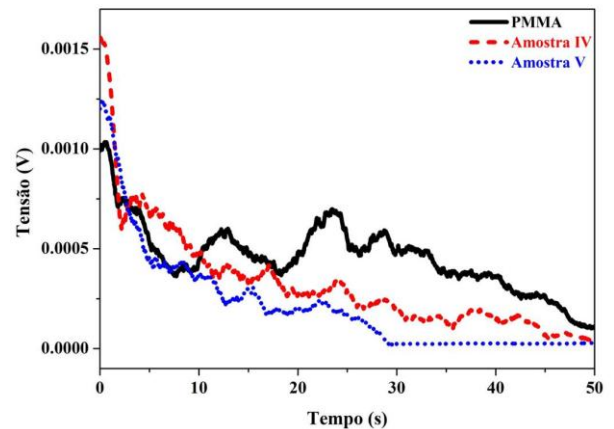
A. Espectroscopia de Emissão Ótica por Descarga Luminescente, GD-OES

A análise do perfil de nitrogênio (Fig. 3a) das diferentes amostras comprova a presença crescente de nitrogênio, juntamente com o aumento do tempo de tratamento. O PMMA sem tratamento não possui quantidade significativa de nitrogênio, sendo o tempo (abscissa da Figura 3) linearmente proporcional a profundidade e a tensão (ordenada da Figura 3) linearmente proporcional a concentração. O perfil das amostras I e II (implantadas com 100 W) não é mostrado, pois o perfil é parecido com o do PMMA. Com 60 min de tratamento e potência de 150 W, uma pequena quantidade de nitrogênio pôde ser observada, como mostrado na Fig 3b para as amostras IV e V. A quantidade aumenta gradativamente com o tempo e os melhores resultados foram observados para o tratamento de 180 min (amostra VI), com uma maior quantidade de nitrogênio. A Figura 3 também mostra que a profundidade do nitrogênio difuso na superfície da amostra foi maior e de maior constância.

Nas amostras com potência de 150 W (IV, V e VI), a presença de ferro e cromo foi detectada. Eles podem ser provenientes das paredes laterais da câmara (aço inoxidável). Como o plasma permeia toda a câmara, os íons de nitrogênio ao atingir as paredes da câmara, podem causar a ejeção (sputtering) destes elementos. Estudos prévios comprovam que o cromo é citotóxico a diversos tipos de célula, em especial osteoblastos, cuja viabilidade e proliferação são afetadas e, conseqüentemente, a osseointegração torna-se um problema [34-36]. Íons de ferro também mostram toxicidade, quando em forma de detritos em implantes ósseos [37]. A presença do ferro e do cromo foi comprovada via análise por Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS).



(a)



(b)

Fig. 3: Perfil de concentração de nitrogênio no PMMA e nas amostras III, IV, V e IV (a) e para as amostras IV e V para melhor visualização (b)

B. Infravermelho por Transformada de Fourier, FTIR

As análises de infravermelho foram conduzidas para verificar a existência e a natureza da modificação das ligações químicas do PMMA, através das bandas de absorção do substrato.

A Figura 4 apresenta os espectros de FTIR do PMMA e das amostras II, III, V e VI. O espectro das amostras I e IV não é mostrado neste trabalho. No PMMA sem modificação, pode-se observar a presença de grupos contendo oxigênio, em 2992, 1729 e 1150 cm^{-1} , bem como a presença de bandas geradas pelas vibrações dos hidrocarbonetos alifáticos em 2948 e 962 cm^{-1} . O fraco sinal em 1643 cm^{-1} , da dupla ligação carbono-carbono (C=C), está relacionada às sobras de polimerização do monômero. No processo de polimerização ocorre a quebra da dupla ligação, fazendo com que esse sinal não apareça no espectro do PMMA. Tal sinal desaparece para algumas amostras após a implantação [38-40].

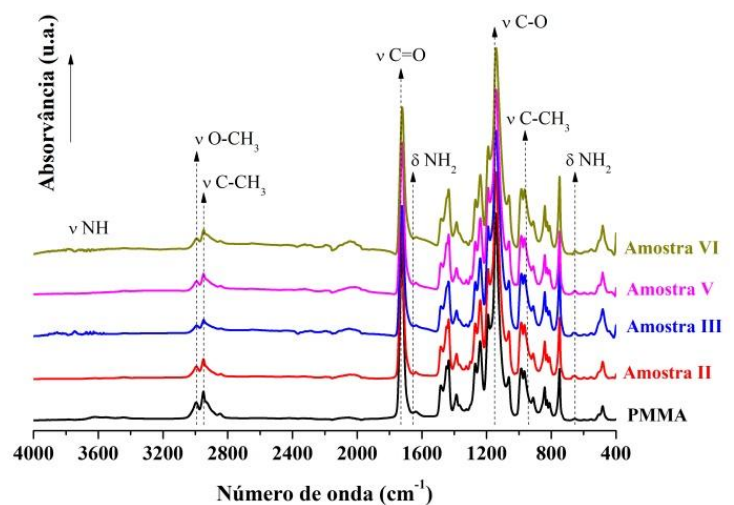


Fig. 4: Comparativo entre os espectros FTIR.

Após a implantação de nitrogênio, observa-se a presença de amins em 1654 e 655 cm^{-1} e entre 3300-3700 cm^{-1} [41]. Para

melhor visualização da presença destes grupos, a Figura 5 mostra duas regiões distintas dos espectros FTIR: uma na região entre 3300 e 3700 cm^{-1} (Fig. 5a) e outra entre 620 e 690 cm^{-1} (Fig. 5b). Pode-se observar uma variação na intensidade do sinal de amina em ambas as regiões. De forma qualitativa, a quantidade de amina é a soma da quantidade em cada região. Assim, embora a quantidade na amostra II na região entre 3300-3700 cm^{-1} (Fig. 5a) seja menor que a no PMMA sem tratamento, considerando a quantidade na região entre 620 e 690 cm^{-1} (Fig. 5b), tem-se que a quantidade de amina na Amostra II é maior que no substrato sem tratamento. O mesmo vale para a amostra VI (Fig. 5b) quando comparado com as amostras II e V.

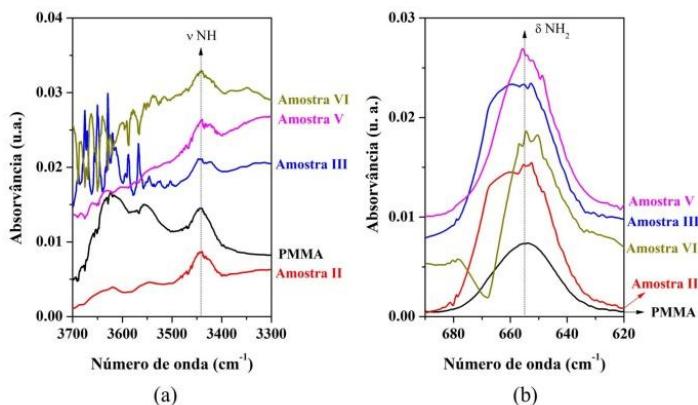


Fig. 5: Região do FTIR ampliado de 3300 e 3700 cm^{-1} (a) e de 690 a 620 cm^{-1} (b).

A figura 6 mostra um comparativo visual entre as amostras de PMMA para diferentes tempos de tratamento. Nota-se que as amostras perdem a transparência, característica do PMMA, gradativamente com o tempo de tratamento. Visualmente, as amostras assumem translucidez e até mesmo opacidade, como nas amostras III e VI. Essa mudança na transparência é devido à modificação estrutural na superfície da amostra que ocorre devido ao impacto dos íons de nitrogênio levando à formação de ligações cruzadas [42].



Fig. 6: comparação visual entre o PMMA e as amostras tratadas.

IV. CONCLUSÕES

A técnica utilizada para modificação de superfície no PMMA mostrou-se eficiente para a difusão de nitrogênio na superfície, conforme a análise de GD-OES. Por ser um processo mais simples que os comumente utilizados, temos nesse processo uma opção economicamente viável, com a utilização de um baixo fluxo de gases e tempos curtos de tratamento, se estendendo a poucas horas.

Outro fator que torna o processo uma alternativa interessante é a área total de tratamento, uma vez que o plasma permeia toda a superfície da câmara, tornando-a capaz de acomodar um grande número de amostras, de diversos tamanhos, sem grandes restrições.

A versatilidade dos tratamentos ainda será testada, com outros substratos, tanto poliméricos, quando metálicos, submetidos não somente a tratamentos com nitrogênio, mas também oxigênio.

Por fim, com os resultados obtidos aqui, é possível afirmar que o processo, com a implementação de melhorias e aprimoramento dos tratamentos, pode se tornar uma alternativa a processos de modificação da superfície, especialmente em áreas em que se exija biocompatibilidade. A presença de grupos aminas na superfície do PMMA aumenta a quantidade de sítios reativos para que monômeros ou outras cadeias poliméricas possam ser enxertados e, assim, permitir a adesão de células ou evitar a adesão de bactérias.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à FAPERGS e à CAPES pelos recursos disponibilizados para execução da pesquisa.

V. BIBLIOGRAFIA

1. T. Homola, et al., "Activation of poly (ethylene terephthalate) surfaces by atmospheric pressure plasma", *Polymer degradation and stability*, vol. 97, no. 11, pp. 2249-2254, 2012 (<http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.001>)
2. F. Rezaei, et al., "Investigation of antibacterial and wettability behaviours of plasma-modified PMMA films for application in ophthalmology", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 8, pp. 085401 2014 (<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/47/8/085401>)
3. D. Waugh and J. Lawrence, "Wettability characteristics variation of PMMA by means of CO2 laser generated surface patterns" in *ICALEO 2009*, pp., Year.
4. R. K. Y. Fu, et al., "Surface modification of polymeric materials by plasma immersion ion implantation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 237, no. 1-2, pp. 417-421, 2005 (<http://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.05.029>)
5. D. Dorranean, et al., "Structural and optical characterization of PMMA surface treated in low power nitrogen and oxygen RF plasmas", *Journal of Non-Oxide Glasses* vol. 1, no. 3, pp. 217-229, 2009 (<http://www.chalcogen.ro/index.php/journals/journal-of-non-oxide-glasses/14-jnog/340-volume-1-number-3-july-september-2009>)

6. N. S. Kasalkova, et al., "Wettability and Other Surface Properties of Modified Polymers", in *Wetting and Wettability*, pp. 323-356. InTech Rijeka, 2015 (<http://dx.doi.org/10.5772/60824>)
7. Y. Sakurabayashi, et al., "Surface hardness improvement of PMMA by low-energy ion irradiation and electron irradiation", *Electronics and Communications in Japan*, vol. 94, no. 8, pp. 19-26, 2011 (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ecj.10350/full>)
8. D. Dorrnian, et al., "Investigation of nitrogen plasma effect on the nonlinear optical properties of PMMA", *Journal of Theoretical and Applied Physic*, vol. 6, no. 1, pp. 1-8, 2012 (<http://link.springer.com/article/10.1186/2251-7235-6-1>)
9. R. Landgrafa, et al., "Functionalization of Polymer Sensor Surfaces by Oxygen Plasma Treatment", *Procedia Chemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 1015-1018, 2009 (<http://doi.org/10.1016/j.proche.2009.07.253>)
10. V. Jokinen, et al., "Oxygen and nitrogen plasma hydrophilization and hydrophobic recovery of polymers", *Biomicrofluidics*, vol. 6, no. 1, pp. 016501 (1-10), 2012 (<http://dx.doi.org/10.1063/1.3673251>)
11. S. J. Park, et al., "Hydrophilic Polymethyl-methacrylate (PMMA) by Nitrogen-Argon Plasma Treatment" in *Physics Congress of the Samahang Pisikang Pilipinas*, pp., Year.
12. P. Nowak, et al., "Addition of a single chemical functional group to a polymer surface with a mass-separated low-energy ion beam", *Surface and Interface Analysis*, vol. 23, no. 13, pp. 873-878, 1995 (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.740231304/full>)
13. A. M. Abdul-Kader, "Surface modifications of PADC polymeric material by ion beam bombardment for high technology applications", *Radiation Measurements*, vol. 69, no., pp. 1-6, 2014 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.07.013>)
14. I. V. Pukhova, et al., "Modification of polyvinyl alcohol surface properties by ion implantation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 399, no., pp. 28-33, 2017 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.103>)
15. A. G. Nikolaev, et al., "Modification of anti-bacterial surface properties of textile polymers by vacuum arc ion source implantation", *Applied Surface Science*, vol. 310, no., pp. 51-55, 2014 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.002>)
16. H. Manjunatha, et al., "Ion beam irradiation as a tool to improve the ionic conductivity in solid polymer electrolyte systems", *AIP Conference Proceedings*, vol. 1728, no. 1, pp. 020404, 2016 (10.1063/1.4946455)
17. F. Espinoza-Beltran, et al., "Scanning-probe-microscopy of polyethylene terephthalate surface treatment by argon ion beam", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 362, no., pp. 49-56, 2015 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.09.027>)
18. S. Faruque Ahmed, et al., "Nanoporous structures of polyimide induced by Ar ion beam irradiation", *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 8, pp. 3841-3845, 2012 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.042>)
19. W. Dai, et al., "Ion-Beam Induced Surface Roughening of Poly-(methyl methacrylate) (PMMA) Tuned by a Mixture of Ar and O₂ Ions", *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, no. 10, pp. 975-983, 2012 (10.1002/ppap.201200037)
20. W. Hong, et al., "Optical property modification of PMMA by ion-beam implantation", *Applied Surface Science*, vol. 169, no., pp. 428-432, 2001 ([http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00698-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00698-X))
21. U. H. Hossain, et al., "On-line and post irradiation analysis of swift heavy ion induced modification of PMMA (polymethyl-methacrylate)", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 326, no., pp. 135-139, 2014 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.074>)
22. P. Singh, et al., "High energy (MeV) ion fluence dependent nano scale free volume defects studies of PMMA films", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 320, no., pp. 64-69, 2014 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.11.010>)
23. G. M. Shanthini, et al., "Physical and biological properties of the ion beam irradiated PMMA-based composite films", *Applied Surface Science*, vol. 329, no., pp. 116-126, 2015 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.129>)
24. V. Zhurin, "Industrial ion sources: broadbeam gridless ion source technology", 309 pages, John Wiley & Sons Weinheim, 2012)
25. J. R. Kahn and H. R. Kaufman, "Low-energy Ion-Beam etching" in *49th Society of Vacuum Coaters*, pp., Year.
26. M. Jelinek, et al., "Comparison of Surface Properties of DLC and Ultracrystalline Diamond Films with Respect to their Bio-Applications", *physica status solidi (a)*, vol. 210, no. 10, pp. 2106-2110, 2013 (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssa.201228713/abstract>)
27. L. Köhler, et al., "Ability of a Kaufman source to functionalize the surface of polystyrene by low-energy (80–225 eV) nitrogen ion bombardment", *Surface and Interface Analysis*, vol. 29, no. 10, pp. 647-652, 2000 ([http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1096-9918\(200010\)29:10%3C647::AID-SIA911%3E3.0.CO;2-O/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1096-9918(200010)29:10%3C647::AID-SIA911%3E3.0.CO;2-O/full))
28. S. Arif, et al., "Influence of 400keV carbon ion implantation on structural, optical and electrical properties of PMMA", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 358, no., pp. 236-244, 2015 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.06.041>)
29. J. F. Ziegler, "High energy ion implantation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 6, no. 1, pp. 270-282, 1985 ([http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(85\)90645-7](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(85)90645-7))
30. J. K. Hirvonen, "Ion beam processing for industrial applications", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 116, no., pp. 167-175, 1989 ([http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90142-1](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(89)90142-1))
31. N. Oudini, et al., "Physics and modeling of an end-Hall (gridless) ion source", *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, pp. 073310 1-11, 2011 (<http://dx.doi.org/10.1063/1.3572053>)
32. H. R. Kaufman, et al., "End- Hall ion source", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 5, no. 4, pp. 2081-2084, 1987 (10.1116/1.574924)

33. I. Staff of Kaufman & Robinson, "In-Situ Cleaning for Thin-Film Deposition ", vol., no., pp., 2006)
34. J. Ning, et al., "The cytotoxicity of chromium in osteoblasts: effects on macromolecular synthesis", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 13, no. 1, pp. 47-52, 2002 (10.1023/a:1013630401959)
35. H. H. Popper, et al., "Cytotoxicity of Chromium-III and – VI Compounds. I in Vitro Studies Using Different Cell Culture Systems", *Inhalation Toxicology*, vol. 5, no. 4, pp. 345-369, 1993 (10.3109/08958379308998392)
36. J. O. Galante, et al., "The biologic effects of implant materials", *Journal of Orthopaedic Research*, vol. 9, no. 5, pp. 760-775, 1991 (10.1002/jor.1100090516)
37. V. Sansone, et al., "The effects on bone cells of metal ions released from orthopaedic implants. A review", *Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism*, vol. 10, no. 1, pp. 34-40, 2013 (10.11138/ccmbm/2013.10.1.034)
38. S. Arif, et al., "Effect of silver ion-induced disorder on morphological, chemical and optical properties of poly (methyl methacrylate)", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 387, no., pp. 86-95, 2016 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2016.09.024>)
39. Ismayil, et al., "Optical and microstructural studies on electron irradiated PMMA: A positron annihilation study", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 6, pp. 1083-1091, 2010 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2010.02.031>)
40. B. H. Stuart, "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", 244 pages, John Wiley & Sons London, 2004)
41. G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts", 347 pages, John Wiley & Sons New York, 2004)
42. A. R. Silva, et al., "Improvement on PMMA surface breakdown using plasma immersion ion implantation" in *2015 IEEE Pulsed Power Conference (PPC)*, pp. 1-3, Year.