

8. Die Reflexionsspektroskopie als Meßmethode für Diffusionskoeffizienten

Der aus der Lorentz-Lorenz Gleichung folgende lineare Zusammenhang zwischen Δn und der Teilchenkonzentration in Gleichung (3.2) erlaubt es prinzipiell, die Frage nach dem zeitlichen und örtlichen Verlauf des Brechungsindexprofils auf die Lösung des Diffusionsproblems zurückzuführen.

Im vorangegangenen Kapitel wurde mit Hilfe der ATR-Leckwellenspektroskopie der lineare Verlauf der induzierten Brechungsindexänderungen mit der Konzentration und somit die Gültigkeit von Gleichung (3.2) an den beiden Systemen Teflon/BTX und PECA/R-OH bestätigt. Man beobachtet erst Abweichungen, wenn sich Dickenänderungen der Schicht, also Veränderungen im Matrixmaterial, einstellen und somit eine notwendige Voraussetzung für Gleichung (3.2) nicht mehr gegeben ist. Im linearen Bereich wird sich die zeitliche und örtliche Entwicklung der Brechungsindexänderung im Film gemäß dem Konzentrationsverlauf der diffundierenden Moleküle einstellen, so daß eine Beschreibung von $\Delta n(x,t)$ durch den aus der Lösung des Diffusionsproblems hervorgehenden Konzentrationsverlauf $c(x,t)$ gegeben ist. Hierzu wird im folgenden das in den Experimenten vorliegende Diffusionsproblem betrachtet.

Durch die Hinzugabe des Analyten bei $t = 0$ im Halbraum $x < 0$ genügt man der Randbedingung einer zu allen Zeiten $t \geq 0$ konstanten Konzentration c_0 an der Oberfläche ($x = 0$), sowie der Anfangsbedingung $c(x,0) = 0$ für $x > 0$. Im Falle zweier bei $x = 0$ angrenzender Halbräume ist die Lösung $c(x,t)$ gemäß Gleichung (3.10) durch die komplementäre Errorfunktion gegeben.

Bei der Diffusion in eine dünne Schicht ist der rechte Halbraum ($x > 0$) durch eine Schicht der Dicke d zu ersetzen, welche bei $x = d$ durch eine undurchlässige Ebene (Substrat) begrenzt ist. Man erhält also die zusätzliche Randbedingung eines verschwindenden Diffusionsstromes bei $x = d$. Zusammen mit einer konstant gehaltenen Konzentration c_0 an der Oberfläche bei $x = 0$ lauten die Anfangs- und Randbedingungen dann insgesamt:

$$\left. \begin{array}{l} c'(x = d, t) = 0 \\ c(x = 0, t) = c_0 \end{array} \right\} t > 0 \quad c(x, 0) = 0 \quad , \quad t = 0 \quad .$$

Die ursprüngliche Lösung in Gleichung (18) erfüllt zunächst die Randbedingung einer konstanten Konzentration c_0 an der Oberfläche. Die Reflexion dieser ursprünglichen Lösung an der Grenze $x = d$ liefert eine Konzentrationsverteilung $c_1(x,t)$, die der Randbedingung eines verschwindenden Diffusionsstromes genügt:

$$c_1(x, t) = c_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + c_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{2d - x}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

Allerdings macht der durch die Reflexion entstandene Anteil die Bedingung $c(0,t) = c_0$ an der Oberfläche wieder zunichte und es muß ein entsprechender Anteil abgezogen werden, um diese Randbedingung erneut zu erfüllen:

$$c_2(x,t) = c_1(x,t) - c_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{2d+x}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

Durch weiteres sukzessives Erfüllen der Randbedingungen ergibt sich für die Eindiffusion schließlich die gesuchte Lösung als unendliche Reihe:

$$c(x,t) = c_0 \cdot \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{2kd+x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \operatorname{erfc}\left(\frac{2(k+1)d-x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] = c_0 \cdot f(x,t) \quad (8.1)$$

Diese Reihe konvergiert sehr schnell, so daß eine in der Praxis ausreichende Approximation bereits durch die Berechnung weniger Glieder gegeben ist. Die Konvergenz des Diffusionsprofils und das Verhalten an den Rändern $x=0$ bzw. $x=d$ zeigt Abbildung 8.1, in der das Profil innerhalb der Schicht durch Berechnung der ersten elf Summanden hinreichend genau approximiert wird.

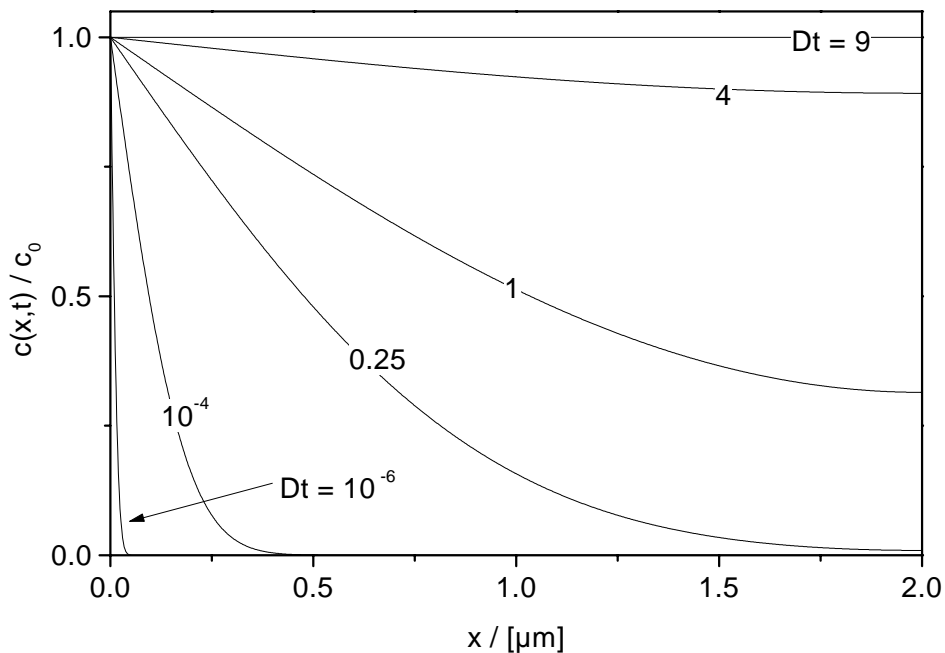


Abb. 8.1: Zeitlicher Verlauf des Diffusionsprofils innerhalb einer $d = 2\mu\text{m}$ dicken Schicht für den Fall einer zu allen Zeiten konstanten Konzentration an der Oberfläche und einer undurchlässigen Begrenzung bei $x = d$. Die Werte für Dt sind in der Einheit μm^2 angegeben.

Für große Zeiten nähert sich das Profil $c(x,t)$ dem Sättigungswert c_0 und der Diffusionsprozeß befindet sich im Gleichgewichtszustand. Der Sättigungszustand ist für $Dt = 9$ bereits deutlich erreicht. Bei einer für Polymere üblichen Größenordnung des Diffusionskoeffizienten von $D = 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ entspricht dies einer Zeit von etwa 90 s. Aus der Lösung in Gleichung (8.1) wird überdies auch klar, daß die Dauer bis zur Sättigung von der Dicke d der Schicht abhängt, die explizit in den Argumenten der komplementären Errorfunktionen steht. Daß der Prozeß bei einer größeren Schichtdicke später absättigt, ist schon aus physikalischen Gründen einleuchtend, da die gesamte in die Schicht diffundierte Teilchenzahl dann auch größer ist. Ferner genügt die Lösung auch der in Kapitel 7.2 gemachten Feststellung, daß die Dauer bis zur Sättigung nicht von der Konzentration c_0 an der Oberfläche abhängt.

Legt man dieses Profil nun auch für die induzierten Brechungsindexänderungen zu Grunde, so gilt:

$$\frac{\Delta n(x,t)}{\Delta n_\infty} = \frac{c(x,t)}{c_0},$$

wobei Δn_∞ den im Gleichgewichtszustand des Diffusionsprozesses vorliegenden Sättigungswert der induzierten Brechungsindexänderungen bezeichnet. Mit dem ungestörten Filmindex n_f und der über Gleichung (8.1) definierten Profilmfunktion $f(x,t)$ ergibt sich bei Eindiffusion das folgende Brechungsindexprofil im Polymerfilm:

$$n(x,t) = n_f + \Delta n_\infty \cdot f(x,t).$$

Mit dieser Indexverteilung läßt sich das Zeitverhalten der Reflektivitätsänderung bei Eindiffusion simulieren. Dazu wird unter Vorgabe des Diffusionskoeffizienten D und der Sättigungsbrechungsindexänderung Δn_∞ das Brechungsindexprofil $n(x,t)$ zu einem gewählten Zeitpunkt t wie in Kapitel 2.7 beschrieben in den Matrix-Formalismus eingebaut und die Reflektivität $R(t)$ gemäß Gleichung (2.10) berechnet. Durch Vorgabe der entsprechenden Einfallswinkel können so die zeitliche Entwicklung des Signals für die Plasmon- und für die TM_1 -Messung simuliert werden. Zur ausreichenden Approximation des Profils wurde dabei mit einer Zerlegung der Polymerschicht in 100 Einzelschichten gerechnet, so daß bei der Berechnung der benötigten Gesamttransfermatrix 103 Einzelschichten eingehen, was über einen selbst programmierten Computer Algorithmus bewältigt wurde. Die jeweiligen Einfallswinkel sind so gewählt, daß man sich in Übereinstimmung mit dem Experiment bei $t = 0$ in der linken Flanke der Resonanz befindet. Wie in Abbildung 8.2 durch die Auftragung der normierten Signale verdeutlicht, zeigen die beiden Resonanzen unverkennbar das im Experiment beobachtete voneinander abweichende Ansprechverhalten der Reflektivitätsänderung.

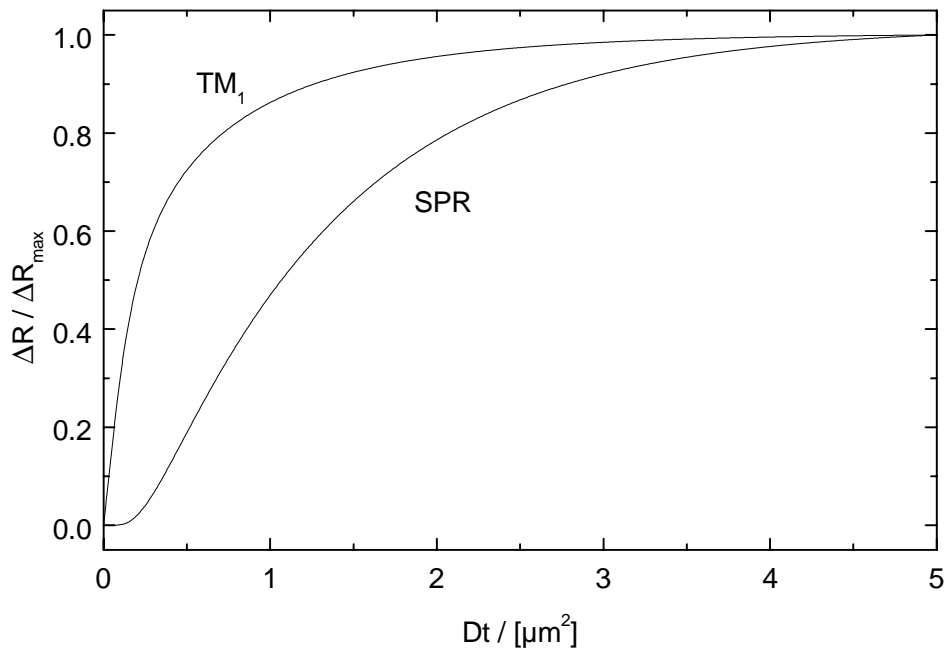


Abb. 8.2: Berechneter zeitlicher Verlauf der Reflektivitätsänderung am Plasmon (SPR) und an der TM_1 -Mode unter Annahme eines zeitlichen Diffusionsprofils nach Gleichung (8.1). Zum Vergleich sind beide Signale auf eins normiert worden. Die Berechnungen wurden mit den optischen Parametern des Schichtsystems aus Abb. 6.1 durchgeführt.

Das abweichende Zeitverhalten kann auf die unterschiedlichen Feldverteilungen der beiden Resonanzen zurückgeführt werden. Offenbar reagiert die Oberflächen-Plasmon Resonanz im Vergleich zur TM_1 -Mode verzögert auf die einsetzende Brechungsindexerhöhung. Das Feld der Oberflächen-Plasmon Resonanz ist an der Silber/Polymer-Grenzfläche lokalisiert und hat eine Eindringtiefe in die Polymerschicht von etwa 200 nm. Betrachtet man den Verlauf des zeitlichen Diffusionsprofils aus Gleichung (8.1), so wird deutlich, daß für kleine Zeiten ($Dt \leq 0.25$, vgl. Abb. 8.1) kaum eine merkliche Erhöhung des Brechungsindexes im Bereich dieser Grenzfläche zu verzeichnen ist. Diese verzögerte Beeinflussung der Oberflächen-Plasmon Resonanz wird um so deutlicher, je größer die Schichtdicke des Polymers ist. Anschaulich gesehen müssen die von der Oberfläche in die Schicht diffundierenden Teilchen bei größerer Schichtdicke auch einen längeren Weg zurücklegen, um in den Abtastbereich des Oberflächen-Plasmens zu gelangen. Anders ist die Situation dagegen bei den Leckmoden, deren Feldverteilung sich über die gesamte Polymerschicht erstreckt (vgl. Abb. 2.14). Ein Diffusionsprofil überlappt gleich zu Beginn mit dem Feld einer Leckmode und hat somit einen prompt einsetzenden Effekt zur Folge (Abb. 8.2).

Durch die Simulationen werden die Verhältnisse im Experiment qualitativ richtig wiedergegeben. Die gute Übereinstimmung zeigt der Vergleich mit experimentell ermittelten Meßsignalen, deren typischer Verlauf in Abbildung 8.3 dargestellt ist.

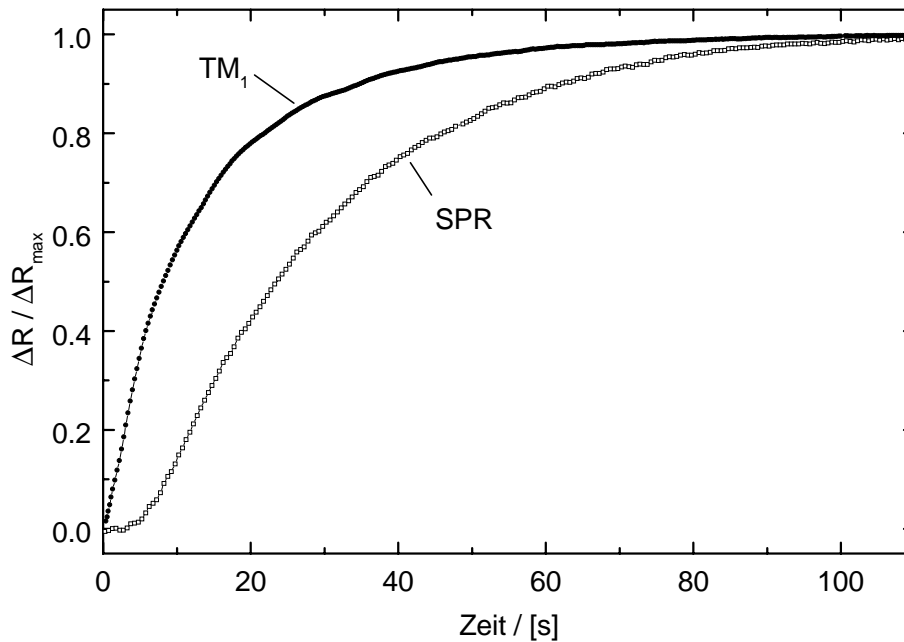


Abb. 8.3: Typische Meßkurven der Reflektivitätsänderung am Plasmon und an der TM_1 -Mode aus der in Kap. 7.2 vorgestellten Benzol Meßreihe am BK7/Ag/Teflon[®] AF-Schichtsystem. Wie in Abb. 8.2 sind die Kurven jeweils auf eins normiert.

Mit diesem Modell ergibt sich nun die Möglichkeit, den Diffusionskoeffizienten durch eine Anpassung des theoretischen $\Delta R(t)$ -Verlaufs an die experimentell ermittelten Daten der Reflektivitätsänderung zu bestimmen.[68,95] Der sich durch Berücksichtigung der Brechungsindexprofile ergebende theoretische Ausdruck für $\Delta R(t)$ enthält unter Vorgabe des festen Einfallswinkels als offene Parameter nur noch den Diffusionskoeffizienten D und den Sättigungswert der Indexänderung Δn_∞ . Unter Variation dieser beiden Parameter mit Hilfe geeigneter numerischer Methoden gelingt die theoretische Anpassung an die gemessenen $R(t)$ -Verläufe und damit die Bestimmung von D und Δn_∞ als optimale Parameter der Anpassung. Die benötigten optischen Parameter ($\tilde{n}_{Ag}, d_{Ag}, \tilde{n}_f, d_f$) des ungestörten Schichtsystems sind durch Auswertung des zuvor unter reiner Stickstoffatmosphäre gemessenen Winkelspektrums (Referenzspektrum) zu ermitteln (s. Kap. 6.1).

Mit diesem Diffusionsmodell für die induzierten Brechungsindexänderungen lassen sich die in Kapitel 7.2 vorgestellten Verläufe der zeitlichen Reflektivitätsänderung ausnahmslos gut anpassen. Dies ist in Abbildung 8.4 für die Messung am Winkel der Oberflächen-Plasmon Resonanz demonstriert. Das Beispiel zeigt eine Messung am BK7/Ag/TeflonAF-Schichtsystem unter 2480 ppm Benzol. Der hier ermittelte Wert des Diffusionskoeffizienten von $D = 4.86 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ läßt sich auch für weitere Benzol-Konzentrationen mit nur geringfügigen Abweichungen von $< 2\%$ reproduzieren.

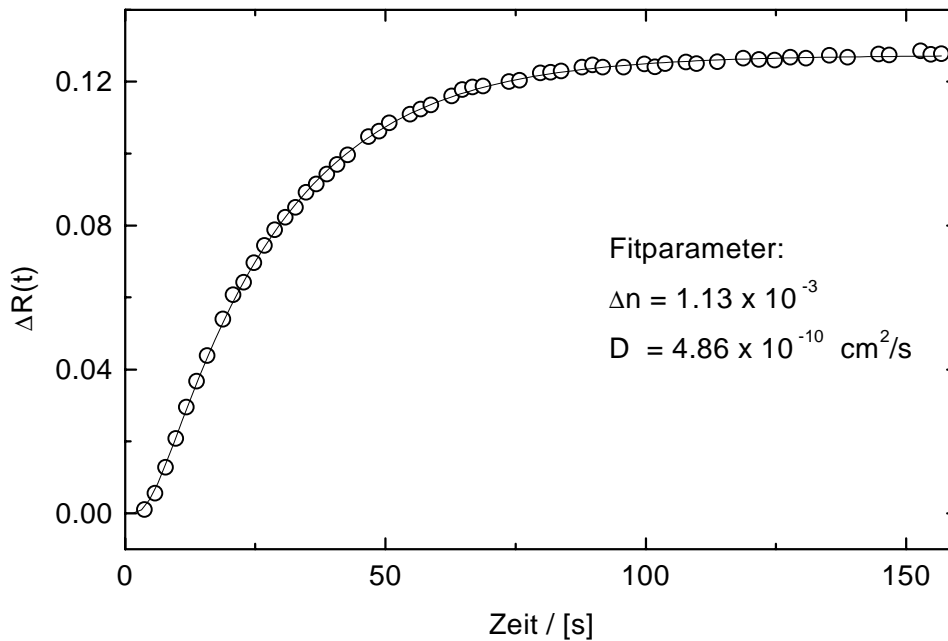


Abb. 8.4: Aus der Plasmon Messung hervorgegangene Reflektivitätsänderung bei der Eindiffusion von Benzol Molekülen (2480 ppm). Aus der besten theoretischen Anpassung (—) geht ein Diffusionskoeffizient von $D = 4.86 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ hervor.

Der Wert für Δn_{∞} spiegelt die homogene Brechungsindexänderung für $t \rightarrow \infty$ wieder und legt die sich in der Sättigung einstellende Reflektivitätsänderung $R(t = \infty)$ fest. Aus der dynamischen Anpassung geht $\Delta n_{\infty} = 1.13 \times 10^{-3}$ hervor und stimmt damit exakt mit dem Wert überein, der durch Auswertung des im Gleichgewichtszustand der Eindiffusion aufgenommenen Winkelspektrums ermittelt wurde (s. Kap.7.2.2). Dies ist keine Ausnahme, denn es zeigt sich insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen der dynamischen und der statischen Auswertung.

Andere Versuche, den $R(t)$ -Verlauf im Plasmon mit geeigneten Profilkfunktionen zu simulieren, führen zwar zu einer qualitativen Übereinstimmung [96], können jedoch einer theoretischen Beschreibung auf Grundlage eines physikalischen Modells nicht gerecht werden.

Daß das theoretische Modell für die induzierten Brechungsindexänderungen auch die Messungen an der TM_1 -Mode gut zu beschreiben vermag, ist in Abbildung 8.5 für eine Wasser-Messung am Vielschichtsystem mit PECA-Beschichtung dokumentiert.

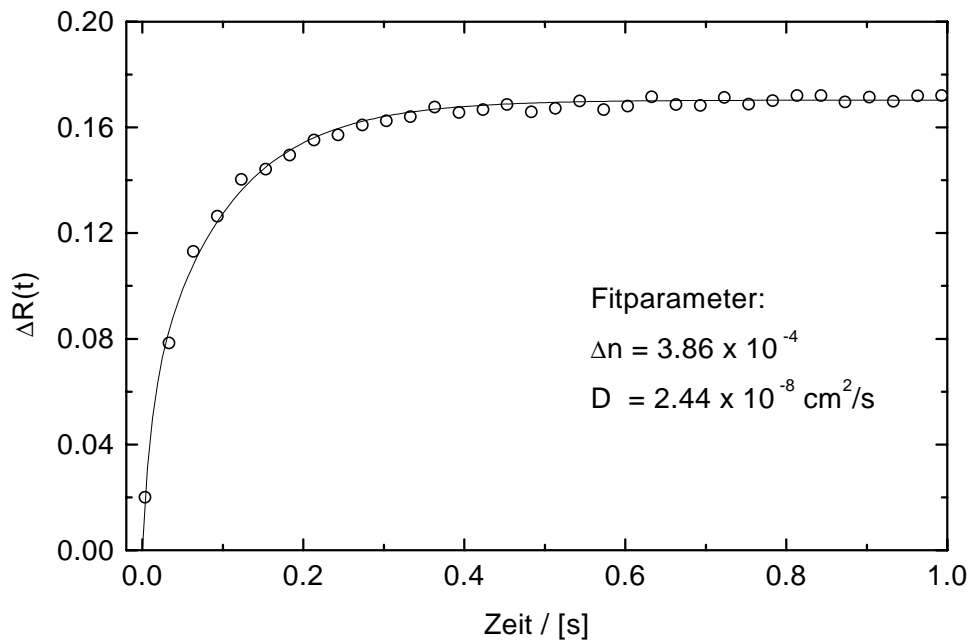


Abb. 8.5: In der TM_1 -Mode gemessene Reflektivitätsänderung eines PECA-Vielschichtsystems unter Einfluß einer Wasserdampfathmosphäre (16 % r.F.) zusammen mit der theoretischen Anpassung (—).

Die Wegnahme des Analyten im Halbraum $x < 0$ nach erreichter Absättigung des Eindiffusionsprozesses hat schließlich den umgekehrten Prozeß, die Ausdiffusion, zur Folge. Nun diffundieren die in der Schicht befindlichen Teilchen in den Halbraum $x < 0$ und es bildet sich in der Schicht ein Konzentrationsprofil mit umgekehrten Gradienten aus. Für diesen umgekehrten Prozeß der Ausdiffusion lassen sich die Anfangs- und Randbedingungen wie folgt formulieren:

$$\left. \begin{array}{l} c'(x=d, t) = 0 \\ c(x=0, t) = 0 \end{array} \right\} t > 0 \quad c(x, 0) = c_0, \quad t = 0 \quad .$$

Offensichtlich werden diese Bedingungen durch die Funktion

$$c^{\text{aus}}(x, t) = c_0 - c^{\text{ein}}(x, t) = c_0 \cdot [1 - f(x, t)] \quad (8.2)$$

erfüllt, wobei $c^{\text{ein}}(x, t)$ das bei der Eindiffusion in die Schicht entstehende Konzentrationsprofil in Gleichung (8.1) bezeichnet. Dieses wird sofort deutlich, wenn man die für $c^{\text{ein}}(x, t)$ gültigen Rand- und Anfangsbedingungen in Gleichung (8.2) einsetzt. Der Verlauf des Diffusionsprofils im Falle der Ausdiffusion ergibt sich einfach aus Abbildung 8.1 durch vertikale Spiegelung an der Geraden $c(x, t) / c_0 = 0.5$.

Mit diesem Konzentrationsverlauf folgt für das Brechungsindexprofil im Falle der Ausdiffusion:

$$n(x, t) = n_f + \Delta n_\infty \cdot [1 - f(x, t)].$$

Unter Verwendung dieses Indexprofils für den theoretischen Ausdruck der Reflektivität lassen sich nun auch die bei Ausdiffusion der Moleküle abfallenden $R(t)$ -Verläufe mit gleicher Genauigkeit beschreiben. Dies zeigt Abbildung 8.6 für den Ausdiffusionsprozeß nach Wegnahme der in Abbildung 8.4 betrachteten Benzol-Konzentration. Aus der Anpassung ergibt sich der Diffusionskoeffizient zu $4.84 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ und weicht somit kaum von dem aus der Eindiffusion ermittelten Wert ab.

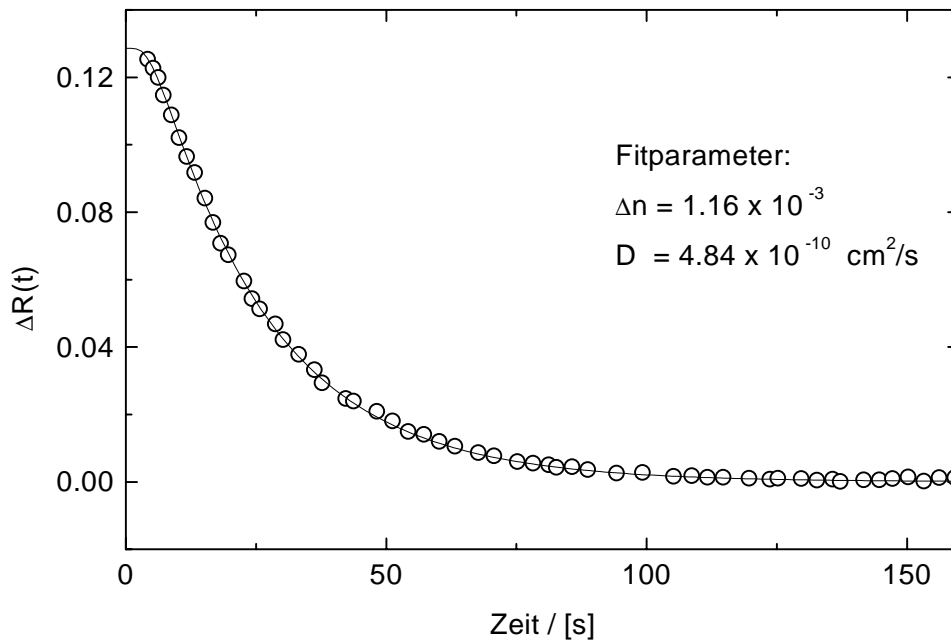


Abb. 8.6: Die zeitliche Abnahme der Reflektivität in der Plasmon Resonanz während der Ausdiffusion nach Wegnahme der in Abb. 8.4 betrachteten Benzol-Konzentration. Die theoretische Anpassung (—) liefert übereinstimmende Werte für D und Δn_{∞} .

Bei der Betrachtung der Ausdiffusion ist zu beachten, daß die Anfangsbedingung einer im Film konstanten Teilchenkonzentration tatsächlich gegeben ist. Wird der Analyt vor Erreichen des Gleichgewichts entfernt, so erfolgt die Ausdiffusion unter der Anfangsbedingung einer nicht homogenen Konzentrationsverteilung. Diese sind bei der Lösung des Diffusionsproblems als nicht konstante Anfangsbedingungen zu berücksichtigen und führen konsequenterweise zu abweichenden Lösungen. Ein vorzeitig eingeleiteter Ausdiffusionsprozeß kann bei den zeitlichen Reflektivitätsänderungen den irrtümlichen Eindruck entstehen lassen, daß bei Ein- und Ausdiffusion voneinander abweichende Diffusionsgeschwindigkeiten und damit unterschiedliche Diffusionskoeffizienten vorliegen.

Mit dem Diffusionsmodell gelingt insgesamt die quantitative Beschreibung der zeitlichen und örtlichen Brechungsindexverteilung im Film und damit auch der zeitaufgelösten Resonanzverschiebungen. Theorie und Experiment liefern sowohl unabhängig vom eingestellten Meßwinkel als auch vom betrachteten Diffusionsprozeß konsistente Ergebnisse. Damit stellt das beschriebene Verfahren eine Meßmethode dar,

die es erlaubt, die Diffusionskoeffizienten beliebiger transparenter Polymermaterialien auf optischem Wege zu bestimmen.

Für die beiden untersuchten Systeme Teflon[®] AF/BTX und PECA/R-OH sind die gemittelten Diffusionskoeffizienten in Tabelle 8.1 bzw. 8.2 zusammengefaßt.

Tab.8.1: Die ermittelten Diffusionskoeffizienten für Teflon[®] AF

Analyt	Benzol	Toluol	p-Xylol	m-Xylol	o-Xylol
$D / [10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}]$	4.9	2.4	1.04	0.62	0.23

Tab.8.1: Die ermittelten Diffusionskoeffizienten für PECA

Analyt	Wasser	Methanol	Ethanol
$D / [10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}]$	243	51.6	0.97

Offensichtlich haben die bereits in Kapitel 7.2 diskutierten Molekülgrößen und die damit verbundenen sterischen Effekte der Moleküle in der Matrix den hauptsächlichsten Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten. Auffällig ist dies beim Übergang vom Methanol- zum Ethanol-Molekül, bei dem der Diffusionskoeffizient etwa um den Faktor 50 abnimmt. Hier fällt die Formänderung zum nächst höheren Homologen besonders ins Gewicht, da man von einer kugelförmigen zu einer stäbchenförmigen Struktur übergeht.

Interessant ist zudem, daß die ermittelten Diffusionskoeffizienten der drei ähnlich aufgebauten Xylol Moleküle mit den jeweiligen Dipolmomenten (s. Tab. 7.1) korrelieren, d.h. mit zunehmendem Dipolmoment abnehmen. Dies läßt den Schluß zu, daß eine Wechselwirkung der Dipole mit der Polymermatrix bei der Diffusion durchaus eine Rolle spielt.

Die gute Übereinstimmung der aus Ein- und Ausdiffusion hervorgegangenen Werte für den Diffusionskoeffizienten und die Sättigungsbrechungsindexänderung zeigt, daß das Modell geeignet ist, die tatsächlichen Vorgänge der Diffusion und der damit verbundenen Indexänderungen zu beschreiben. Mit den gefundenen Lösungen für $\Delta n(x, t)$ läßt sich nun auch der Einfluß eines Diffusionsprofils auf die Feldverteilung der Resonanzen simulieren. Unter Verwendung der Schichtparameter aus Abbildung 6.1 sind die Feldverläufe $H_y(x)$ für den Fall der Eindiffusion berechnet worden und ihr zeitlicher Verlauf in Abbildung 8.7 für das Plasmon bzw. Abbildung 8.8 für die TM₁-Mode dargestellt. Dazu ist zu verschiedenen Zeitpunkten die entsprechende Profildfunktion $f(x, t)$ gemäß Gleichung (8.1) berechnet worden, die wie in Kapitel 2.5 beschrieben als kontinuierlicher Brechungsindexverlauf der Polymerschicht in den

Matrix-Formalismus eingeht. Die Approximation des Profils durch den Matrix-Formalismus erfolgte diesmal durch eine Zerlegung der Schicht in 200 Einzelschichten. Die Brechungsindexerhöhung ist mit $\Delta n_\infty = 0.01$ für das Oberflächen-Plasmon und $\Delta n_\infty = 0.002$ für die TM_1 -Mode gewählt worden.

Wie in den Abbildungen 8.7 und 8.8 zu erkennen ist, klingen sowohl die Felder für das Oberflächen-Plasmon als auch die der TM_1 -Leckmode unter dem zunehmenden Einfluß eines Diffusionsprofils ab. Das Profil verursacht in beiden Fällen eine Verschiebung der Resonanz, was bei dem festen Einfallswinkel eine Abschwächung der Anregung und somit der Feldverteilung zur Folge hat. Die unterschiedliche Lokalisierung der Feldverteilungen macht sich auch hier im zeitlichen Verlauf der Felder unter Einfluß des Diffusionsprofils bemerkbar. Während die Abschwächung bei der TM_1 -Mode prompt einsetzt (Abb. 8.8), wird das Feld des Oberflächen-Plasmons erst für $Dt > 0.4$ merklich beeinflusst. Diese Verzögerung läßt sich in Abbildung 8.7 besonders deutlich am Feldmaximum der Plasmons an der Metall/Polymer-Grenzfläche nachvollziehen.

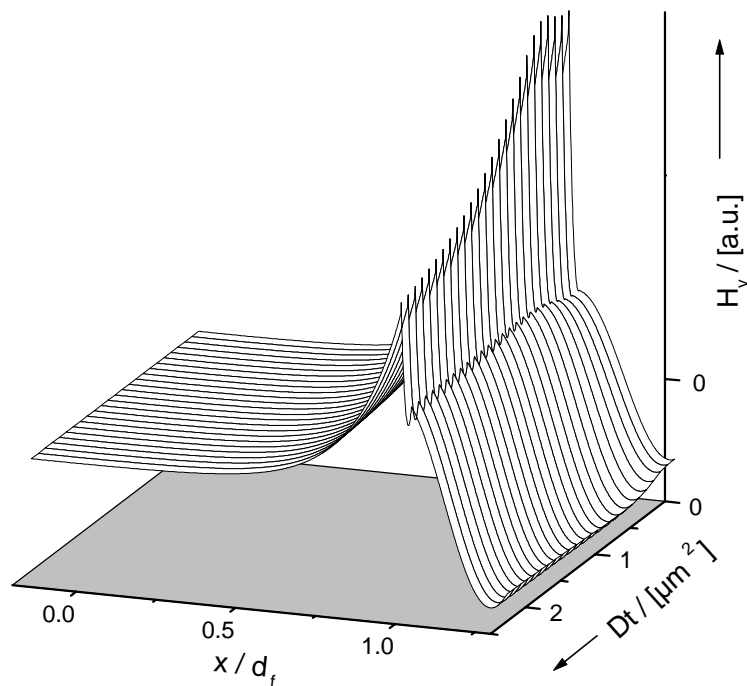


Abb. 8.7: Zeitliche Entwicklung der Feldverteilung $H_y(x)$ unter dem Einfluß eines Diffusionsprofils, berechnet für die Oberflächen-Plasmon Resonanz mit $\Delta n_\infty = 0.01$.

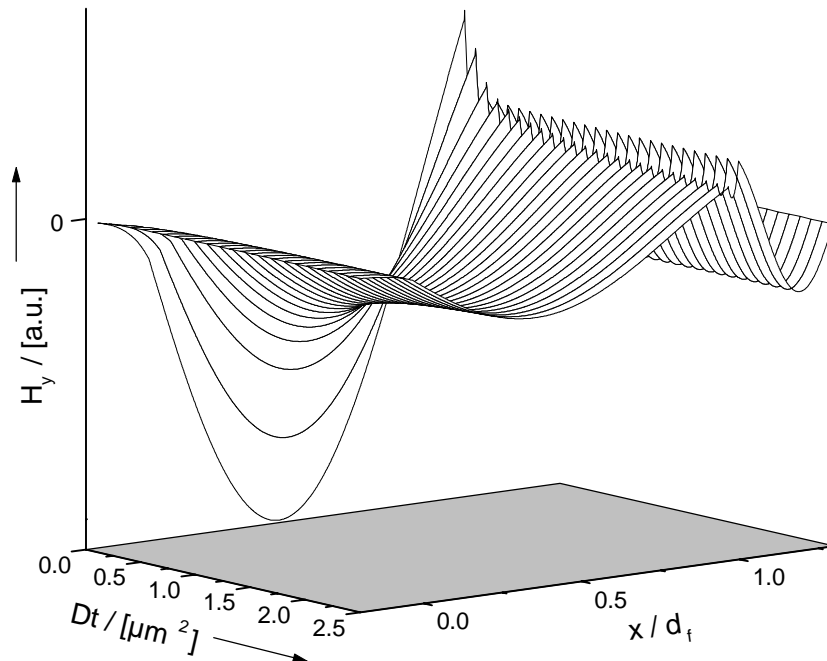


Abb. 8.8: Zeitliche Entwicklung der Feldverteilung $H_y(x)$ der TM_1 -Leckwellen Resonanz unter Einfluß eines Diffusionsprofils mit $\Delta n_\infty = 0.002$.

Die Qualität der Anpassungen zeigt insbesondere auch, daß der Diffusionsprozeß bei den untersuchten Teflon[®]AF- bzw. PECA-Filmen dem 2. Fick'schen Gesetz mit konstantem Diffusionskoeffizienten folgt. Hierbei sind nur diejenigen Konzentrationen betrachtet worden, bei denen keine meßbare Änderung der Filmdicke zu beobachten war. Bei größeren Konzentrationen deutet eine sich ändernde Schichtdicke gleichzeitig auf veränderte Materialeigenschaften hin. Insbesondere wird dann der Diffusionskoeffizient abhängig von der Konzentration und es gilt $D = D(c(x, t))$. Dies hat eine nicht mehr lineare Diffusionsgleichung zur Folge, die im allgemeinen kaum noch analytisch zu lösen ist. Oft werden dann sinnvolle funktionale Zusammenhänge $D(c)$ zur Lösung des jeweiligen Diffusionsproblems angesetzt und durch experimentelle Ergebnisse verifiziert, so daß man in der Regel auf die Unterstützung experimenteller Daten angewiesen ist. Bei Polymeren bleibt D typischerweise bis zu einer gewissen Schwellkonzentration konstant und steigt dann mitunter stark mit der Konzentration an.[52] Eine derartige Abhängigkeit von D für größere Analyt-Konzentrationen ließ sich

auch bei der Messung der Wellenleiter-Doppelbrechung an verschiedenen Polyimid-Filmen in Form abnehmender Diffusionszeiten feststellen.[59] Dies zeichnet sich auch bei der Anpassung derjenigen $R(t)$ -Kurven ab, die für Konzentrationen gemessen wurden, bei denen bereits merkliche Schichtdickenänderungen auftreten. Mit zunehmender Konzentration lassen sich deutlich ansteigende Diffusionskoeffizienten bestimmen. Allerdings ergibt sich mit zunehmender Schichtdickenänderung bei den Anpassungen eine deutliche Abnahme der Genauigkeit, da das verwendete Konzentrationsprofil $c(x,t)$ nur für konstantes D und konstante Schichtdicke d gilt und daher immer mehr an Gültigkeit verliert.

Eine mögliche Perspektive, den Diffusionskoeffizienten mit der beschriebenen Methode auch konzentrationsabhängig zu bestimmen, besteht darin, im Gleichgewicht bei einer Konzentration c eine minimale Konzentrationserhöhung dc vorzugeben, bei der die Veränderung der Materialeigenschaften (also auch von D) vernachlässigbar ist. $D(c)$ läßt sich dann aus der unter dc gemessenen zeitaufgelösten Reflektivitätsänderung bestimmen. Zuvor sind jedoch die optischen Schichtparameter aus einem unter der Konzentration c aufgenommenen Winkelspektrum auszuwerten.