

M.Sc. Yeong Zen Chua

(e-mail: yeong.chua@uni-rostock.de)

Influence of fragility and molecular symmetry on the formation of stable glasses

Glasses of toluene, ethylbenzene, ethylcyclohexane and tetrachloromethane with high kinetic stability have been produced by physical vapor deposition and characterized by in situ AC chip nanocalorimetry. The highest kinetic stability of the as-deposited glasses is achieved with deposition at substrate temperatures around 0.85 Tg and with lower deposition rates. The isothermal transformation of the as-deposited glasses into the supercooled liquid state gave further evidence to the stable glass formation with high kinetic stability. The successful formation of vapor-deposited glasses with high kinetic stability of ethylcyclohexane, a strong glass former of $m \approx 60$, and tetrachloromethane, with a pseudo isotropic molecular structure, indicates that fragility and molecular asymmetry are not prerequisites for stable glass formation. In order to investigate these glass formers, AC chip nanocalorimetry was developed utilizing a closed-cycle helium cryostat to reach temperatures down to 10 K. On the other hand, the AC chip nanocalorimetry was improved with laser modulation, in order to reach frequency up to 1 MHz. This allows for the determination of the dynamic glass transition in a frequency range of up to 11 orders of magnitude with measurements from laser-modulated AC chip nanocalorimetry and four different temperature modulated differential scanning calorimeters (TMDSC).

Ultrastabile Glaszustände von Toluol, Ethylbenzol, Ethylcyclohexan und Tetrachlormethan konnten durch physikalische Gasphasenabscheidung realisiert werden. Die hohe kinetische Stabilität der Gläser wurde durch in situ AC Chip-Nanokalorimetrie nachgewiesen. Die höchste kinetische Stabilität der abgeschiedenen Gläser konnte bei Substrattemperaturen um 0.85 Tg und niedrigen Abscheidungsraten erzielt werden. Die isotherme Transformation der abgeschiedenen Gläser in den Zustand der unterkühlten Flüssigkeit bestätigte die Bildung von ultrastabilen Gläsern mit hoher kinetischer Stabilität aus Ethylcyclohexan, einem Glasbildner mit einer Fragilität von $m \approx 60$, und Tetrachlormethan, einem pseudo isotropen Molekül. Diese Beispiele zeigen, dass Fragilität und molekulare Asymmetrie keine Voraussetzungen für die Bildung ultrastabiler Gläser sind. Im zweiten Teil der Arbeit wird die für die Untersuchungen notwendige Weiterentwicklung der AC Chip-Nanokalorimetrie beschrieben. Mit einem geschlossenen Helium-Kryostaten wurde der Temperaturbereich nach unten auf 10 K erweitert. Eine Erweiterung des Frequenzbereichs bis 1 MHz wurde durch den Aufbau eines AC Chip-Nanokalorimeters mit Laser-Modulation erreicht. Dies ermöglicht die Bestimmung des dynamischen Glasübergangs in einem Frequenzbereich von 11 Größenordnungen. Dazu werden Messungen mit dem lasermodulierten AC Chip-Nanokalorimeter mit denen von vier verschiedenen temperatur-modulierten Differential-Scanning-Calorimetern (TMDSC) kombiniert.