

Особенности стеклования фуллерита C_{60} , насыщенного молекулами монооксида углерода: фотолюминесцентные исследования

П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, Ю.Е. Стеценко, В.В. Данчук

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина,
E-mail: zinoviev@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 20 октября 2015 г., опубликована онлайн 23 декабря 2015 г.

Спектрально-люминесцентным методом проведены низкотемпературные (20–230 К) исследования фуллерита C_{60} , насыщенного в режиме физсорбции монооксидом углерода. Установлены существенные изменения фотолюминесцентных характеристик растворов C_{60} -СО с различной концентрацией примеси уже при малых временах интеркалирования. По поведению вклада в люминесценцию свечения «глубоких X-ловушек» зафиксирована сильная зависимость растворимости СО от температуры насыщения, а заполнение октаэдрических пустот молекулами СО происходит с меньшим градиентом распределения примеси в глубину кристаллов C_{60} по сравнению с N_2 . Изучены температурные зависимости интегральной интенсивности излучения образцов с различной концентрацией монооксида углерода. Впервые спектрально-люминесцентным методом обнаружено существенное влияние молекул СО на процесс формирования ориентационного стекла и вращательную динамику молекул C_{60} в отличие от H_2 и N_2 . В рамках модели переноса электронного возбуждения в кристаллах C_{60} объяснено влияние полярной молекулы СО на процессы переориентации молекул C_{60} и смены характера их вращений в концентрированных растворах C_{60} -СО, что приводит к наблюдаемому сильному смещению температур ориентационного T_c и стекольного T_g переходов в область низких температур с одновременным «размытием» их границ.

Спектрально-люминесцентним методом проведено низькотемпературні (20–230 К) дослідження фуллериту C_{60} , насиченого в режимі фізсорбції монооксидом вуглецю. Встановлено значні зміни фотолюмінесцентних характеристик розчинів C_{60} -СО з різною концентрацією домішки вже за малих термінів інтеркалювання. З поведінки вкладу в люмінесценцію світіння «глибоких X-пасток» зафіксовано сильну залежність розчинності СО від температури насичення, а заповнення октаедричних порожнин молекулами СО відбувається з меншим градієнтом розподілу домішки в глибину кристалів C_{60} порівняно з N_2 . Вивчено температурні залежності інтегральної інтенсивності випромінювання зразків з різною концентрацією монооксиду вуглецю. Вперше спектрально-люмінесцентним методом виявлено значний вплив СО на процес формування орієнтаційного скла та обертальну динаміку молекул C_{60} на відміну від H_2 та N_2 . В рамках моделі переносу електронного збудження в кристалах C_{60} пояснено вплив полярної молекули СО на процеси переорієнтації молекул C_{60} та зміни характеру їх обертань в концентрованих розчинах C_{60} -СО, що призводить до спостережуваного сильного зсуву температур орієнтаційного T_c і скляного T_g переходів в область низьких температур з одночасним «розмиванням» їх меж.

PACS: **61.48.-c** Структура фуллеренов и соответствующие полые молекулярные кластеры;
71.35.Aa Экситоны Френкеля и самозахваченные экситоны;
78.55.-m Фотолюминесценция, свойства и материалы.

Ключевые слова: фуллерит C_{60} , интеркаляция СО, фотолюминесценция, экситон Френкеля, стекольный переход.

Фуллерит C_{60} относится к классу молекулярных кристаллов, в которых молекулы связаны друг с другом слабыми ван-дер-ваальсовыми силами и могут совершать вращательные движения. Изучение фотофизических свойств фуллерита C_{60} имеет фундаментальное значение для получения информации о динамике электронных процессов и занимает существенное место в исследованиях физико-химических свойств углеродных соединений в целом. Понимание природы люминесценции фуллерита C_{60} необычайно важно для выяснения механизма транспорта и захвата экситонов Френкеля и в связи с этим чрезвычайно интересно с точки зрения перспектив использования в фотонике и оптоэлектронике. Особенно информативными оказались исследования процессов релаксации фотовозбуждения при низких температурах, которые позволили прояснить роль формирования ориентационного стекла в явлении тушения люминесценции выше 90 К. Относительно низкие энергетические барьеры для вращений молекул C_{60} и способность к ориентационному упорядочению выделяет фуллерит C_{60} среди остальных полупроводников. При этом интеркаляция фуллерита C_{60} различными примесями является одним из наиболее действенных способов влияния на характеристики вращательного движения молекул C_{60} . В результате интеркаляции получается материал, в котором атомы или молекулы примеси захвачены в межмолекулярных полостях без химической связи с матрицей фуллерита. По сравнению с размерами большинства элементов периодической системы диаметр молекулы C_{60} велик, что является причиной большой постоянной решетки кристалла ($a = 1,42$ нм). Эта особенность дает возможность атомам примеси внедряться в межмолекулярные октаэдрические и тетраэдрические пустоты диаметром 4,2 и 2,2 Å соответственно. Наиболее исследованы комплексы, в которых интеркалянтами являются щелочные и редкоземельные металлы, а также благородные газы. Физические и электронные свойства материала могут существенно изменяться вследствие интеркаляции. Например, характеристики зарядового транспорта и другие физические свойства фуллерита C_{60} зависят от ориентационного упорядочения молекул и присутствия в кристаллической решетке примеси внедрения [1]. Интеркаляция кристаллов C_{60} простыми молекулами или атомами инертных элементов [2–7], как правило, приводит к росту параметра решетки a и понижению температуры ориентационного T_c и стеклового T_g переходов.

В чистом фуллерите изменение вращательного состояния молекул C_{60} в разных температурных областях определяет симметрию решетки во всей области существования твердой фазы. Симметрия решетки $Fm\bar{3}m$ присуща высокотемпературной ($T > T_c$, $T_c = 260$ К) ориентационно разупорядоченной фазе, в которой происходит практически свободное вращение молекул,

а фаза с симметрией $Ra\bar{3}$ наблюдается при $T < T_c$. В этих условиях свободное вращение молекул C_{60} сохраняется только относительно собственных осей третьего порядка, ориентированных вдоль осей $\langle 111 \rangle$ кубической ячейки. При дальнейшем понижении температуры $T < T_g$ ($T_g = 90$ К) происходит переход в ориентационное стекло, характеризующееся отсутствием полных проворотов молекул [8].

Спектр фотолюминесценции кристалла C_{60} при низких температурах состоит из двух типов люминесценции — типы A и B [9]. Фотолюминесценция типа A представляет собой неоднородно уширенные переходы из «глубокой X-ловушки», которая наиболее вероятно является возмущенным френкелевским экситоном, более или менее локализованным на двух соседних молекулах, расположенных вблизи вакансии или решеточного беспорядка. Фотолюминесценция типа B обусловлена рекомбинацией свободных (с энергией активации 4,5 мэВ) синглетных мономолекулярных экситонов Френкеля. При этом примеси внедрения неизбежно будут влиять на концентрацию центров локализации экситонов в кристаллах фуллерита C_{60} .

Последовательное изучение влияния интеркаляции C_{60} частицами с замкнутой электронной оболочкой на переход в ориентационное стекло долгое время отсутствовало, хотя в некоторых публикациях эта проблема обсуждалась. Так, считалось [10,11], что после глубокого насыщения фуллерита монооксидом углерода (СО) состояние ориентационного стекла исчезает. Этот вывод основывался на предполагаемом «разрыхлении» кристаллической решетки, облегчающем провороты молекул C_{60} , и отсутствии характерного излома на температурной зависимости параметра решетки $a(T)$. Основным недостатком этих рассуждений связан с тем, что они базировались на зависимости $a(T)$, которая, как показала дальнейшая практика, при насыщении различными газами [5,10–14] «теряет» указанную слабую особенность. Заметным прорывом в этом вопросе были совместные исследования структуры [15] и люминесценции [16] фуллерита, насыщенного молекулярным водородом в режиме физсорбции. Было показано, что при достаточно длительном насыщении начинается двойное заполнение октаэдрических пустот. При таких временах насыщения начинают кардинально меняться как спектр фотолюминесценции, так и зависимость интегральной интенсивности как функции $I(T)$ температуры и было обнаружено значительное смещение температуры T_g фуллерита C_{60} в область высоких температур. Ввиду малости своих размеров молекула H_2 уникальна по сравнению с другими двухатомными молекулами. Поэтому программа совместных исследований структуры и люминесценции твердых растворов C_{60} была распространена на такие интеркалянты, как СО и N_2 . Результаты фотолюминесцентных и рентгеноструктурных исследований растворов C_{60} – N_2 подробно изложены в работах [17,18].

В настоящей работе в температурном интервале 20–230 К проведены исследования спектрально-люминесцентных характеристик фуллерита C_{60} , насыщенного молекулами СО при различных температурах. Основное внимание уделено выяснению влияния примесных молекул СО на формирование состояния ориентационного стекла фуллерита C_{60} . Следует отметить, что в отличие от неполярных молекул H_2 и N_2 молекула СО слабо поляризована (электрический дипольный момент $\mu = 0,04 \cdot 10^{-29}$ Кл·м или $\mu = 0,112$ D), в которой отрицательный заряд сосредоточен на атоме углерода.

Исследование влияния примесных молекул СО на фотолюминесцентные свойства фуллерита C_{60} проводилось на поликристаллических образцах с размером кристаллитов около 0,5 мм. Насыщение молекулами СО происходило при $T = 150$ и 250 °С и давлении $P = 30$ атм. Время насыщения t_{sat} варьировалось в интервале 0–170 ч для $T = 150$ °С и 0–30 ч для $T = 250$ °С. Методом порошкового рентгеноструктурного анализа осуществлялся контроль степени насыщения кристаллической решетки фуллерита молекулами СО по изменению параметра решетки a в процессе интеркаляции. Детальное описание процесса насыщения C_{60} молекулами СО и рентгеноструктурные данные получаемых образцов приведены в работе [19]. Фотолюминесценция кристаллов C_{60} регистрировалась «на отражение» в спектральной области 1,2–1,85 эВ (1033–670 нм) со спектральным разрешением 2 нм. В качестве источника возбуждения фотолюминесценции использовался He–Ne лазер с энергией излучения $E_{\text{exc}} = 1,96$ эВ и плотностью мощности $W \leq 1$ мВт/мм². Методика люминесцентных измерений, экспериментальная установка и аналитическая обработка экспериментальных результатов подробно приведены в работе [16].

В процессе насыщения образцов при $T = 150$ °С и $P = 30$ атм визуально внешний вид и консистенция поликристаллических образцов C_{60} никак не изменились на протяжении всего времени насыщения вплоть до 170 часов. Все кристаллиты фуллерита оставались целыми, имели окраску черно-коричневого цвета с характерным блеском и сохраняли первоначальную форму. В то же время образцы, насыщаемые молекулами СО при температуре 250 °С и $P = 30$ атм, претерпели существенные изменения уже за первые 30 часов интеркаляции. Весь объем порошка C_{60} разделился на две не смешанные между собой фракции: кристаллиты привычного вида и хлопьеподобные образования темно-коричневого цвета различных размеров. Новые хлопьеподобные макроскопические агрегации были исследованы под оптическими микроскопами с увеличением различной кратности. Эти хлопья формируются хаотически ориентированными чешуйками двух видов: с высокой отражательной способностью — «блестящие» и низкой — «черные». Проведены также электронографические исследования деструктирован-

ных сажеобразных отложений, нанесенных на алюминиевую и углеродную пленки-подложки. Электронограмма от «черных» образований представляет собой размытые гало, что свидетельствует об аморфности или ультрадисперсности этих «черных» образований. Предполагалось, что наблюдаемые «блестящие» агрегации могут быть остатками фуллерита C_{60} , насыщенного монооксидом углерода, следовательно, согласно рентгеноструктурным исследованиям [7], кристаллическая структура этих образований должна укладываться в кубическую сингонию. Однако дифракционная картина от «блестящих» образований содержит четыре дифракционных максимума, для трех из них удалось восстановить межплоскостные расстояния $d_1 = 3,329$ Å, $d_2 = 2,094$ Å и $d_4 = 1,228$ Å. Кристаллическая структура с такими межплоскостными расстояниями не описывается пространственными группами симметрии кубической сингонии. Кроме того, не удалось зарегистрировать спектры фотолюминесценции от этой фракции. По всей видимости, данная фракция состоит из материала, получившегося в результате диссоциации молекул C_{60} и СО.

На рис. 1 показаны спектры фотолюминесценции при $T = 20$ К для чистого фуллерита и фуллерита с различной степенью насыщения молекулами СО. Вклад люминесценции центров свечения, связанных с излучением экситона, локализованного на „глубоких X-ловушках”, показан в спектрах фотолюминесценции штриховкой. Как видно на рис. 1, эта часть спектра фотолюминесценции наиболее чувствительна к степени насыщения в растворах C_{60} –СО и концентрация «глубоких X-ловушек» возрастает с увеличением времени интеркаляции. Следует также отметить, что изменения в спектрах люминесценции образцов, насыщенных молекулами СО при высокой температуре ($T = 250$ °С), начинают проявляться уже при малых временах насыщения ($t_{\text{sat}} = 30$ ч), в то время как спектры интеркалированного C_{60} при температуре 150 °С заметно изменились только после 100 часов насыщения. Это свидетельствует о сильной зависимости интенсивности процесса интеркаляции от температуры насыщения при постоянном давлении. Совместный анализ нынешних результатов по СО и результатов предыдущих исследований по N_2 показал, что молекула монооксида углерода значительно интенсивнее внедряется в октаэдрические пустоты фуллерита даже при менее жестких условиях насыщения [17–19]. Такое поведение, по-видимому, связано с различной поляризацией молекул СО и N_2 , поскольку большинство остальных молекулярных характеристик отличаются не так явно. Изменения в спектрах люминесценции C_{60} , насыщенного молекулами N_2 в течение 150 часов при $T = 280$ °С и $P = 30$ атм (рис. 2 [17]), практически совпадают с таковыми для спектров раствора C_{60} –СО, полученными уже после 30 часов насыщения при $T = 250$ °С и $P = 30$ атм. На рис. 1 видно,

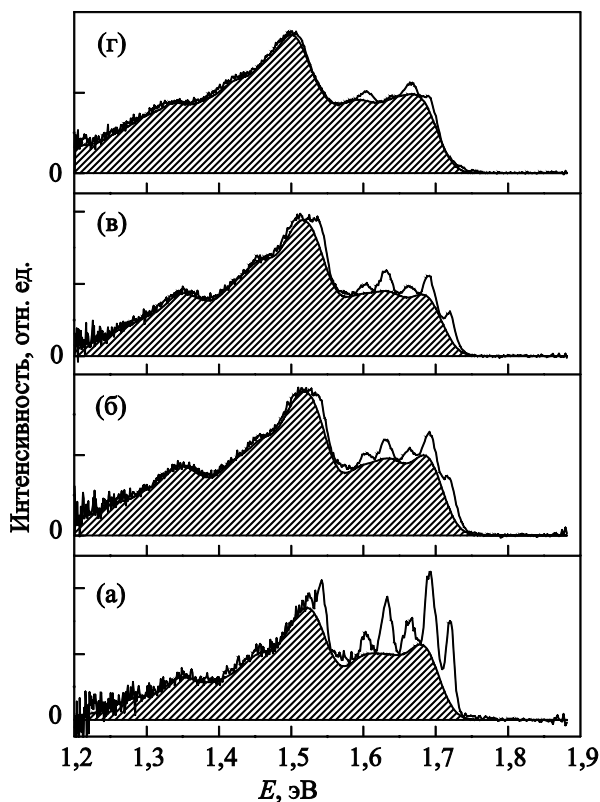


Рис. 1. Динамика изменения спектров фотолюминесценции фуллерита C_{60} от времени (t_{sat}) и температуры насыщения его монооксидом углерода при $P = 30$ атм: чистого фуллерита (а); при $T = 150$ °С и $t_{\text{sat}} = 100$ ч (б); при $T = 150$ °С и $t_{\text{sat}} = 170$ ч (в); при $T = 250$ °С и $t_{\text{sat}} = 30$ ч (г). Возбуждение спектров фотолюминесценции осуществлялось светом с $E_{\text{exc}} = 1,96$ эВ при $T = 20$ К. Заштрихованные части обозначают вклад люминесценции из «глубоких X-ловушек». Спектры нормированы на их интегральную интенсивность.

что для сильно насыщенного образца вклад фотолюминесценции «глубоких X-ловушек» становится преобладающим, что свидетельствует о значительном заполнении интеркалянтных октаэдрических пустот фуллерита C_{60} в приповерхностных слоях глубиной несколько микрон, возбуждаемых излучением He–Ne лазера с $W \leq 1$ мВт/мм² (коэффициент поглощения при $E_{\text{exc}} = 1,96$ эВ составляет $\sim 10^4$ см⁻¹ [20]). В то же время рентгеноструктурные исследования раствора C_{60} –СО показали значительно более интенсивный рост параметра a решетки матрицы [19], чем в растворе C_{60} –N₂ [18], что объясняется лучшей растворимостью и меньшим градиентом распределения примеси СО в глубину кристаллов C_{60} по сравнению с N₂ [17].

При $T < 90$ К в чистом фуллерите формируется состояние ориентационного стекла [21]. Как было показано в работе [16], точка начала спада интегральной интенсивности излучения $I(T)$ является чувствительным индикатором T_g . Для выяснения влияния примесных молекул монооксида углерода на формирование состояния ориентационного стекла, температуру T_g и

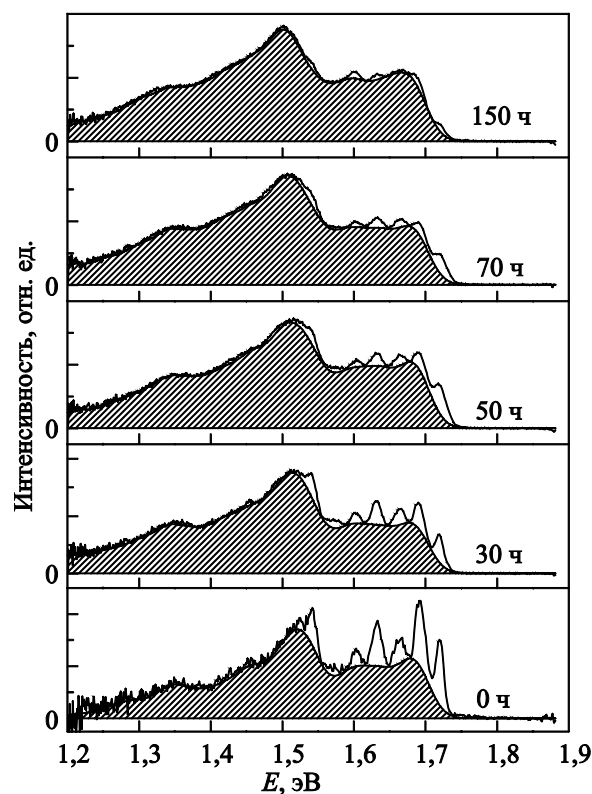


Рис. 2. Динамика изменения спектров фотолюминесценции фуллерита C_{60} от времени насыщения его азотом при $T = 280$ °С и $P = 30$ атм. Возбуждение спектров фотолюминесценции осуществлялось светом с $E_{\text{exc}} = 1,96$ эВ при $T = 20$ К. Заштрихованные части обозначают вклад люминесценции из «глубоких X-ловушек». Спектры нормированы на их интегральную интенсивность.

вращательную динамику молекул C_{60} в интервале температур 20–230 К были проведены исследования зависимостей $I(T)$ чистого и насыщенного молекулами СО фуллерита C_{60} (рис. 3). Оказалось, что поведение зависимости $I(T)$ раствора C_{60} –СО по мере роста концентрации примеси существенно отличается от $I(T)$ как для раствора C_{60} –H₂ [16], так и для раствора C_{60} –N₂ [17]. Во первых, наблюдается существенное смещение начала спада интегральной интенсивности излучения в область низких температур уже при малых временах насыщения с одновременным сглаживанием кривой $I(T)$. Во вторых, происходит рост интенсивности люминесценции при высоких температурах. В третьих, понижается температура начала участка стабилизации интенсивности люминесценции, обычно наблюдаемая при $T > T_c$ ($T_c = 260$ К), при одновременном его уширении. Такое неожиданное и сложное поведение зависимости $I(T)$ может объясняться сильным влиянием полярной молекулы СО на вращательную динамику и ориентационное упорядочение молекул C_{60} , не наблюдавшееся в подобных экспериментах для растворов C_{60} –H₂ [16] и C_{60} –N₂ [17]. Объяснение этого эффекта может быть получено из анализа зависимости $I(T)$

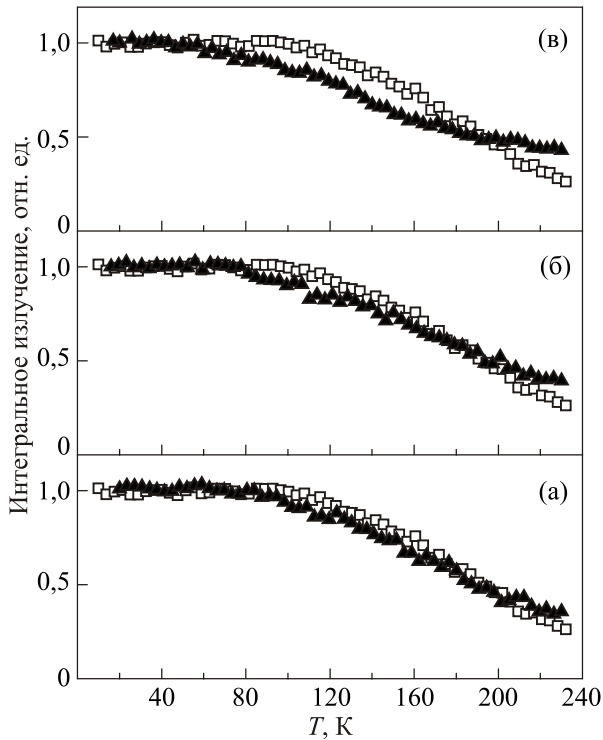


Рис. 3. Температурные зависимости интегральных интенсивностей излучения в режиме нагрева, нормированные на соответствующие значения при $T = 20$ К, чистого (□) и интеркалированного молекулами монооксида углерода фуллерита при $C_{60} P = 30$ атм (▲): при $T = 150$ °С и $t_{\text{sat}} = 100$ ч (а); при $T = 150$ °С и $t_{\text{sat}} = 170$ ч (б); при $T = 250$ °С и $t_{\text{sat}} = 30$ ч (в).

в рамках модели переноса электронного возбуждения в кристаллах C_{60} . Во-первых, механизм насыщения азотом и монооксидом углерода кардинально отличаются от случая с N_2 , так как двойное заполнение октаэдрических пустот, имеющее место для N_2 , исключается для молекул CO и N_2 в силу их значительно больших размеров. При этом двухчастичное заполнение водородом приводит к анизотропному искажению октаэдрических пустот, в отличие от практически изотропного искажения при одночастичном заполнении азотом и монооксидом углерода. Во-вторых, при насыщении (одочастичном) водородом расширение решетки незначительно, тогда как более тяжелые двухатомные молекулы «расталкивают» ближайшее окружение значительно сильнее [15,18,19]. Это «расталкивание» делает более легким провороты молекул C_{60} , тем самым снижая температуры, при которых такие провороты начинают осуществляться с достаточно высокой вероятностью, нарушая когерентность переноса электронного возбуждения. На рис. 3 видно, что для случая с CO этот эффект выражен существенно ярче, чем для N_2 (рис. 4 [17]), что приводит к сильному понижению T_g по мере роста концентрации интеркалянта. Кроме того, наблюдается сглаживание участка кривой $I(T)$ в области перехода в ориентационное стекло.

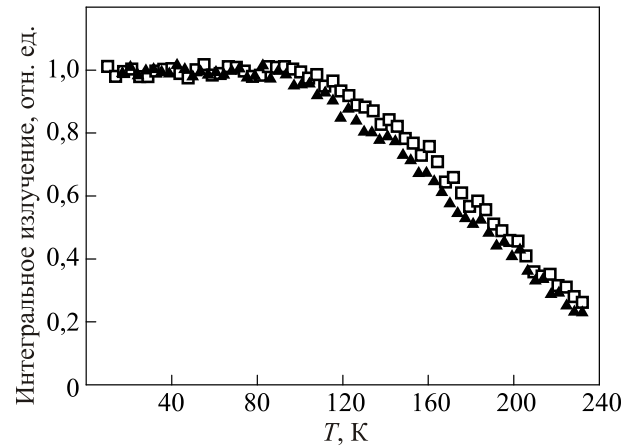


Рис. 4. Температурные зависимости интегральных интенсивностей излучения в режиме нагрева, нормированные на соответствующие значения при $T = 20$ К, чистого (□) и интеркалированного молекулами азота (▲) фуллерита C_{60} при $t_{\text{sat}} = 150$ ч.

В работе [16] показано, что спад интенсивности люминесценции выше T_g обусловлен нарушением когерентности транспорта экситонов Френкеля, вызванного проворотами молекул C_{60} выше температуры стеклования. При дальнейшем росте температуры этот процесс усиливается вплоть до температуры ориентационного фазового перехода, выше которой молекулы вращаются практически свободно и интенсивность люминесценции, как правило, уже принимает малые значения и почти не зависит от температуры. Для концентрированного раствора C_{60} -CO начало стабилизации интенсивности люминесценции уширяется и значительно смещается в область низких температур, что указывает на существенное понижение температуры ориентационного фазового перехода и его «размывание». При этом интенсивность люминесценции при высоких температурах определяется двумя основными противодействующими друг другу факторами: концентрацией «X-ловушек» и интенсивностью вращения молекул фуллерита C_{60} . Естественно, что рост числа центров высвечивания приводит к повышению вероятности захвата экситона, а вращение молекул повышает вероятность безызлучательной релаксации возбуждения. При сравнении спектров низкотемпературной фотолюминесценции предельно насыщенных растворов фуллерита с CO (рис. 1) и N_2 (рис. 2 [17]) видно, что вклад ловушечной люминесценции практически одинаков для обоих растворов (заштрихованная часть), что указывает на сходные концентрации центров и условия высвечивания экситонов. При этом для указанных растворов ход зависимостей $I(T)$ в высокотемпературной области сильно отличается. Это свидетельствует о кардинальном отличии влияния высокой концентрации CO по сравнению с N_2 на вращательную динамику

молекул C_{60} во всем исследованном интервале температур. По-видимому, в системе C_{60} –CO присутствует межмолекулярное взаимодействие между частицами примеси и матрицы, которое не возникает в растворах C_{60} – N_2 . В результате этого добавочного взаимодействия примесь–матрица в области высоких температур ($T > 200$ К) интенсивность вращения молекул фуллерита ниже, чем в случае чистого C_{60} или насыщенного молекулами азота, о чем свидетельствует повышенная интенсивность люминесценции как следствие большей длины когерентного движения экситона. При этом все процессы переориентации молекул и смены характера их вращений в концентрированных растворах C_{60} –CO как бы «размываются» и «затягиваются» по температуре, что и приводит к уширению и сглаживанию характерных участков кривой $I(T)$ в областях стекольного и ориентационного переходов. Наблюдаемые в наших экспериментах (рис. 3) трансформации зависимости $I(T)$, указывающие на понижение температур T_g и T_c и «размытие» границ переходов, при увеличении концентрации примеси CO в матрице C_{60} , находятся в хорошем согласии с работой [7], в которой показано, что для системы $C_{60}CO_{(0,9)}$ температуры ориентационного фазового перехода и формирования стеклосостояния существенно смещаются в область низких температур.

Таким образом, в настоящей работе на основании фотолюминесцентных исследований впервые показано, что насыщение фуллерита C_{60} монооксидом углерода в режиме физосорбции приводит к существенным изменениям в спектрах фотолюминесценции уже при малых временах насыщения, а также к значительному, не наблюдавшемуся ранее, изменению хода зависимости интегральной интенсивности излучения $I(T)$. Эти особенности объяснены в рамках модели переноса электронного возбуждения в кристаллах C_{60} влиянием полярной молекулы CO на процессы переориентации молекул C_{60} и смены характера их вращений в концентрированных растворах C_{60} –CO, что приводит к наблюдаемому сильному смещению T_g и T_c в область низких температур с одновременным «размытием» границ переходов. Впервые спектрально-люминесцентным методом показано существенное влияние молекул CO на процесс формирования ориентационного стекла и вращательную динамику молекул C_{60} в отличие от таковых для случаев с H_2 и N_2 [16,17]. Показано также, что растворимость молекул CO сильно зависит от температуры интеркаляции, и заполнение октаэдрических пустот происходит интенсивнее и однороднее по глубине образца по сравнению с N_2 .

Авторы выражают благодарность М.А. Стржемечному и А.И. Прохватулову за высказанные замечания и полезное обсуждение результатов.

1. M.A. Strzhemechny and E.A. Katz, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **12**, 1 & 2, 281 (2004).
2. B. Moroisin, R.A. Assink, R.G. Dumn, T.M. Massis, and J.E. Scherber, *Phys. Rev. B* **56**, 13611 (1997).
3. G.E. Gadd, S. Moricca, S.J. Kennedy, M.M. Elcombe, P.J. Evans, M. Blackford, D. Cassidy, C.J. Howard, P. Prasad, J.V. Hanna, A. Burchwood, and D. Lavy, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1823 (1997).
4. Ю.Е. Стеценко, И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев, А.И. Прохватулов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **29**, 597 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 445 (2003)].
5. N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, G.N. Dolgova, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1159 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 881 (2007)].
6. M. Gu, T.B. Tang, and D. Feng, *Phys. Lett. A* **290**, 193 (2001); *Phys. Rev. B* **66**, 073404 (2002).
7. Н.А. Аксенова, Н.Н. Гальцов, А.И. Прохватулов, *ФНТ* **38**, 278 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 251 (2012)].
8. B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 590 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 440 (2003)].
9. I. Akimoto and K. Kaneno. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 630 (2002).
10. S. van Smaalen, R. Dinnebier, I. Holleman, G. von Helden, and G. Meijer, *Phys. Rev. B* **57**, 6321 (1998).
11. Ivan Holleman, *Dynamics of CO in Solid C_{60}* , Thesis Katholieke Universiteit Nijmegen (1998), p. 126.
12. К.А. Яготинцев, Ю.Е. Стеценко, Н.Н. Гальцов, И.В. Легченкова, А.И. Прохватулов, *ФНТ* **36**, 335 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 266 (2010)].
13. И.В. Легченкова, А.И. Прохватулов, Ю.Е. Стеценко, М.А. Стржемечный, К.А. Яготинцев, *ФНТ* **33**, 119 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 89 (2007)].
14. А.И. Прохватулов, N.N. Galtsov, I.V. Legchenkova, M.A. Strzhemechny, D. Cassidy, G.E. Gad, S. Moricca, B. Sundqvist, and N.A. Aksenova, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 585 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 445 (2005)].
15. К.А. Яготинцев, И.В. Легченкова, Ю.Е. Стеценко, П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, А.И. Прохватулов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **38**, 1202 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 952 (2012)].
16. P.V. Zinoviev, V.N. Zoryansky, N.B. Silaeva, Yu.E. Stetsenko, M.A. Strzhemechny, and K.A. Yagotintsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 923 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 732 (2012)].
17. П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, В.В. Мелешко, Ю.Е. Стеценко, *ФНТ* **41**, 308 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 236 (2015)].
18. И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев, Н.Н. Гальцов, В.В. Мелешко, Ю.Е. Стеценко, А.И. Прохватулов, *ФНТ* **40**, 881 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 685 (2014)].
19. В.В. Мелешко, И.В. Легченкова, Ю.Е. Стеценко, А.И. Прохватулов, *ФНТ* **42**, 169 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, No. 2 (2016)].
20. В.В. Кведер, В.Д. Негрии, Э.А. Штейнман, А.Н. Изотов, Ю.А. Осипьян, Р.К. Николаев, *ЖЭТФ* **113**, 734 (1998)
21. W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).

Peculiarities of glass forming of the fullerite C_{60} saturated by the carbon monoxide molecules: photoluminescence studies

P.V. Zinoviev, V.N. Zoryansky, Yu.E. Stetsenko, and V.V. Danchuk

Low temperature (20–230 K) studies were carried out by the spectral-luminescent method of the fullerite C_{60} saturated by carbon monoxide in the physisorption mode. Significant changes of the photoluminescent characteristics of the solutions C_{60} -CO with different concentration of the impurity were found even at small times of intercalation. Strong dependence of CO solubility on the saturation temperature was registered by analyzing the contribution to the luminescence of the “deep X-traps”, and filling of octahedral voids by CO molecules occurs with smaller gradient of the impurity distribution in depth of C_{60} crystals in comparison with N_2 . Temperature dependences of the radiation integral intensity of the samples with different concentration of the carbon monoxide

were studied. It was found for the first time that CO molecules have significant influence on the process of orientation glass formation and on the rotational dynamics of the C_{60} molecules in contrast to H_2 and N_2 . In the framework of the model of electron excitations transfer in C_{60} crystals, there was explained the influence of the polar CO molecule on the processes of the C_{60} molecules reorientations and changes of their rotations type in the concentrated C_{60} -CO solutions, which leads to observed strong temperature shift of the orientation T_c and glass T_g transitions to the region of low temperatures, which is accompanied by “blurring” of their boundaries.

PACS: **61.48.-c** Structure of fullerenes and related hollow molecular clusters;

71.35.Aa Frenkel excitons and self-trapped excitons;

78.55.-m Photoluminescence, properties and materials.

Keywords: fullerite C_{60} , CO intercalation, photoluminescence, Frenkel exciton, glass transition.