

Распределение наночастиц CdSe, синтезированных в пористой матрице SiO_x

© Ю.Ю. Бачериков[¶], И.З. Индутный, О.Б. Охрименко, С.В. Оптасюк,
П.Е. Шепелявый, В.В. Пономаренко

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,
03680 Киев, Украина

(Получена 16 февраля 2011 г. Принята к печати 25 февраля 2011 г.)

Исследованы спектры фотолюминесценции наночастиц CdSe, синтезированных химическим методом из водного раствора, в зависимости от локализации наночастиц по глубине в пористом слое SiO_x, представляющем собой набор из четких колонн SiO_x с диаметром ~ (10–100) нм. На основании анализа излучательных характеристик данной структуры установлено, что распределение фракций наночастиц, имеющих разный размер, по глубине нанокompозитного слоя различно. Рассмотрена модель, объясняющая причины такого распределения. В рамках этой модели проведены оценочные расчеты величины параметра, определяющего понятие „ограниченной геометрии“ для данных условий формирования наночастиц CdSe в матрице SiO_x.

1. Введение

Одним из актуальных направлений современной физики является изучение наноструктурированных сред, получаемых вследствие формирования или внедрения кластеров и наночастиц в пористые матрицы [1–3]. В качестве матриц, как правило, используют пористые полупроводники и диэлектрики, образованные путем удаления части материала из объема [1] или полученные вследствие специальных условий роста [4]. Электрооптические свойства наноструктурированных сред, получаемых на основе таких матриц, могут варьироваться: а) за счет изменения, с одной стороны, размеров и топологии пор (которые являются факторами, определяющими в значительной степени размеры, форму, структуру и т.д. формируемых в матрице дополнительных нанобразований [1,2]), б) за счет управления процессами агломерации частиц, образования комплексов кластеров и наночастиц, дальнейшего уплотнения агломерата частиц и залечивания или закупоривания пор [4]. Поэтому исследование физических механизмов, определяющих формирование получаемой структуры в процессе компактирования, представляет значительный интерес.

На процессы формирования нанообъектов в пористой матрице оказывает влияние ряд факторов, обусловленных стремлением к минимуму свободной энергии всей системы, а также компонент, ее составляющих (это среда, в которой происходит синтез или формирование нанообразований, в том числе совокупность ионов, молекул, реактивов, и поверхность пористой матрицы). В первую очередь таким фактором являются свойства среды, из которой осуществляется транспорт нанообъектов или компонент для их формирования. Так, кроме влияния на зародышеобразование непосредственно объектов осаждения, свойства смежной с поверхностью среды оказывают влияние и на состояние непосредственно поверхности, определяя ее адсорбционную спо-

собность, электростатическую поляризацию и т.д. [5]. Кроме того, необходимо учитывать, насколько данная среда является насыщенным раствором, включает ли и в каком объеме в свой состав компоненты, влияющие на формирование или восстановление химических связей в образующихся частицах, т.е. поверхностно-активные вещества, комплексоны и др.

В работе [2] рассмотрено формирование структуры, представляющей собой наночастицы CdSe в SiO_x, когда транспорт компонент (т.е. ионов Cd²⁺, Se²⁻) в пористый слой SiO_x осуществляется из коллоидного раствора сформированных наночастиц CdSe при поэтапном уменьшении целостности поверхностно-активного вещества (ПАВ), покрывающего частицы CdSe. В указанном исследовании были использованы растворители на углеродной основе. Поэтому представляется актуальным исследование синтеза нанообразований CdSe в аналогичной пористой матрице SiO_x непосредственно из исходного раствора, имеющего отличную от углеродородов основу, в котором еще не сформировались наночастицы CdSe.

Целью настоящей работы является исследование излучательных характеристик локализованных на разной глубине в пористом слое SiO_x наночастиц CdSe, которые синтезированы в условиях ограниченной геометрии в пористом слое SiO_x и при использовании имеющей водную основу смежной среды, из которой осуществляется транспорт компонент для формирования нанообразований CdSe.

2. Методика эксперимента

Пористые пленки SiO_x получали термическим осаждением в вакууме, при остаточном давлении (1–2) · 10⁻³ Торр, монооксида кремния SiO фирмы Cerac. Inc. чистотой 99.9% на полированные подложки из монокристаллического кремния ориентации (111),

[¶] E-mail: yuyu@isp.kiev.ua

которые размещали таким образом, что угол между нормалью к их поверхности и направлением на испаритель составлял 75° . Скорость испарения контролировали с помощью калиброванного кварцевого датчика. Толщины пленок измерялись после нанесения с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и составляли 400–800 нм. При испарении SiO вследствие доокисления остаточными газами в вакуумной камере осаждалась пленка окисла нестехиометрического состава SiO_x с $x > 1$. Перед осаждением CdSe слои SiO_x обрабатывались слабым раствором плавиковой кислоты (HF), который имеет селективный характер действия на исследуемую структуру, а именно растворяет SiO_2 и очень слабо растворяет SiO_x . Такая обработка позволяет снять тонкий поверхностный слой SiO_2 , чтобы „открыть“ поры. В процессе синтеза CdSe в качестве источника ионов Se^{2-} использовался селеносульфат натрия Na_2SeSO_3 , источника ионов Cd^{2+} — раствор сульфата кадмия, комплексона — трилон Б. Соотношение реактивов было выбрано таким же, как в [2], однако в данном случае образец с пористым слоем SiO_x помещался в зону химической реакции сразу после смешивания реактивов, т.е. формирование нанокристаллов CdSe происходило непосредственно в порах и на поверхности образца. После осаждения CdSe образец был отожжен при температуре 400°C в течение 10 мин, а затем подвергнут поэтапному травлению в $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ в соотношении 1:20 при комнатной температуре. Указанный травитель растворяет CdSe [6] и не влияет на пористую оксидную матрицу.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись на установке СДЛ-2 при температуре $T = 300\text{ K}$. Для возбуждения фотолюминесценции использовали излучение азотного лазера ЛГИ-21 (длина волны $\lambda = 337.1\text{ нм}$).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведено электронно-микроскопическое изображение сечения пленки SiO_x , полученной осаждением в вакууме под углом 75° . Как видно из рис. 1, структура пленки состоит из колонн, имеющих определенную ориентацию роста, диаметр колонн изменяется в пределах 10–100 нм. Размеры колонн и их ориентация, а также пористость структуры зависят от угла осаждения пленки. Для угла осаждения 75° пористость пленок (объем пор), определенная в [4], составляла 53%, состав SiO_x соответствовал $x = 1.48$. Пустоты между колоннами пленки SiO_x , как видно из рис. 1, представляют собой протяженные поры, которые можно охарактеризовать несколькими геометрическими параметрами. Это „глубина“ пор, составляющая $\sim 700\text{ нм}$, их поперечные размеры, которые колеблются в пределах 5–55 нм, и два характерных расстояния между ближайшими колоннами (максимальное и минимальное). Два значения

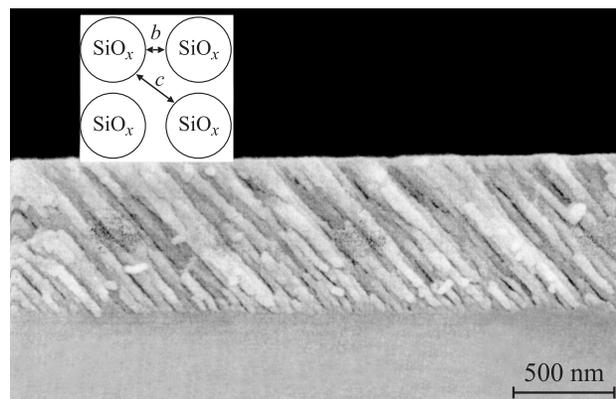


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение сечения пленки SiO_x , полученной методом термического осаждения в вакууме под углом 75° до травления в HF. На вставке — схематическое изображение расположения колонн SiO_x на поверхности образца.

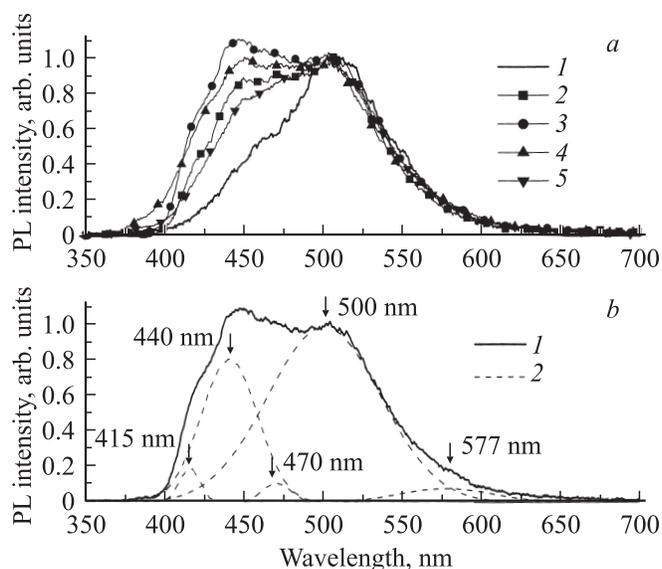


Рис. 2. *a* — нормированные спектры фотолюминесценции (PL) образца $\text{CdSe}/(\text{Si}-\text{SiO}_x)$ до (1) и после (2–5) травления в $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$; суммарное время травления, с: 2 — 40, 3 — 60, 4 — 110, 5 — 150. *b* — спектр фотолюминесценции (PL) образца $\text{CdSe}/(\text{Si}-\text{SiO}_x)$ после травления в $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ в течение 60, с; штриховой линией показано разложение спектра на индивидуальные полосы. Длина волны возбуждения 337 нм, температура измерения 300 К.

поперечного размера пор обусловлены различным расстоянием между соседними (*b*) и смежными (*c*) колоннами (см. рис. 1, вставка). Согласно данным гистограммы, показывающей разброс поперечного размера пор и полученной на основании электронно-микроскопического изображения пленки SiO_x (см. рис. 1), характерные расстояния составляют ~ 12 и $\sim 43\text{ нм}$.

На рис. 2, *a* приведены спектры ФЛ образца $\text{CdSe}/(\text{Si}-\text{SiO}_x)$ до травления в $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (кри-

вая 1) и после каждого этапа травления (кривые 2–5). Спектры нормированы на максимум в области 500 нм. Как видно из рис. 2, а (кривая 1), спектр ФЛ исходного образца представляет собой широкую асимметричную полосу излучения с максимумом около 400 нм и перегибами в областях 440 и 470 нм. Это свидетельствует о том, что спектр ФЛ состоит из нескольких полос. Следует отметить, что вклад регистрируемого сигнала ФЛ от подложки Si–SiO_x достаточно мал по отношению к сигналу от структуры CdSe/(Si–SiO_x) (меньше в $\sim 10^2$ – 10^3 раз) [2]. Поэтому наблюдаемые спектры можно рассматривать как излучение нанообразований CdSe, осажденных в порах и на поверхности пористого слоя SiO_x.

Поэтапное травление позволило, поочередно снимая верхние слои CdSe, получать спектральные характеристики частиц CdSe, которые сформировались на разной глубине пористой матрицы SiO_x. Отметим, что обычная привязка скорости травления CdSe в NH₄OH + H₂O₂ (1:20), которая, согласно [6], при 20°C составляет 0.2 мкм/мин, к толщине стравленного слоя в данном случае невозможна. Это связано с тем, что доступ травителя в глубину пор, как и выход продуктов травления из пор, с каждым этапом все более затруднен, поэтому при рассмотрении и анализе данных ФЛ приводятся только значения времени травления.

Травление образца в пределах времен 0–60 с приводит к разгоранию коротковолнового крыла спектра ФЛ. Интенсивность излучения в области 440 нм превышает интенсивность максимума при ~ 500 нм (рис. 2, а, кривая 3), проявляется плечо около 415 нм. Дальнейшее травление приводит к ослаблению коротковолнового плеча (рис. 2, а, кривые 4, 5), уменьшается интенсивность и всего спектра.

С учетом того, что все спектры ФЛ (рис. 2, а) соответствуют одному и тому же образцу, для более глубокого анализа изменений в спектре ФЛ с временем травления CdSe/(Si–SiO_x) представляется правомочным использовать в нашем случае процедуру разложения спектров на индивидуальные полосы, предложенную в методе Аленцева–Фока [7,8]. По аналогии с методом Аленцева–Фока [8] нами при разложении экспериментальных спектров ФЛ, полученных для образца, прошедшего разное количество этапов травления, использовался одинаковый набор индивидуальных полос.

На рис. 2, б представлено разложение на индивидуальные полосы спектра ФЛ образца CdSe/(Si–SiO_x) после травления в NH₄OH + H₂O₂ в течение 60 с. Эти полосы соответствуют излучению, характерному для наночастиц CdSe со значениями их геометрических размеров, лежащих в интервале 0.5–3.5 нм [9]. Поэтапное травление образца в пределах времени травления ~ 0 –60 с приводит к разгоранию коротковолнового крыла спектра ФЛ. Разгорание коротковолнового крыла ФЛ связано с ростом интенсивности полосы с максимумом на длине волны $\lambda_{\max} \approx 440$ нм и появлением в спектре ФЛ дополнительной полосы с $\lambda_{\max} \approx 415$ нм (рис. 2, а, кривые 2, 3), что

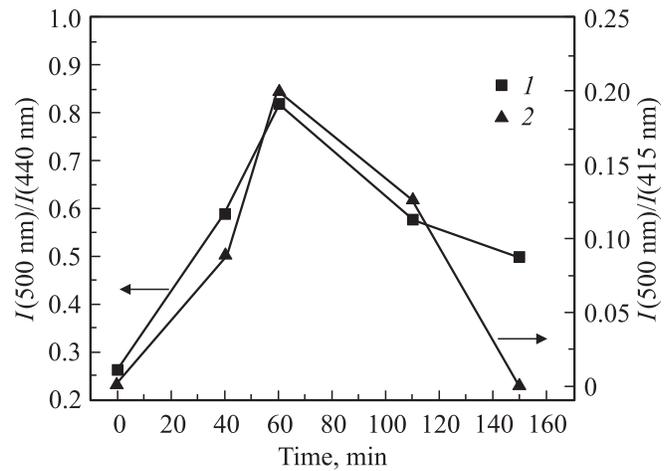


Рис. 3. Зависимости относительной интенсивности полос фотолюминесценции с $\lambda_{\max} \approx 440$ (1) и 415 нм (2) образца CdSe/(Si–SiO_x) от времени его травления в NH₄OH + H₂O₂.

хорошо видно из рис. 2, б. Данные полосы можно связать с излучением фракций наночастиц с размерами ~ 1.2 и 0.9 нм соответственно. Относительная интенсивность данных полос ФЛ достигает максимума после травления образца в течение 60 с. При дальнейшем травлении (времена более 60 с) наблюдается гашение полос, составляющих коротковолновое крыло спектра ФЛ, и незначительный сдвиг, на ~ 7 –8 нм, максимумов полос ФЛ с $\lambda_{\max} \approx 440$ и 550 нм в длинноволновую область.

Изменение соотношения интенсивностей полос (1), составляющих спектр ФЛ, вследствие травления образца, отражает распределение фракций наночастиц различного размера по глубине пористого слоя SiO_x. На рис. 3 представлены зависимости относительной интенсивности полос ФЛ с $\lambda_{\max} \approx 415$ и 440 нм от времени травления пористого слоя CdSe/SiO_x.

Полоса с максимумом в области длин волн $\lambda \approx 500$ –508 нм во всех спектрах ФЛ хорошо проявлена и оказывается либо доминирующей полосой в спектре, либо одной из доминирующих. Это позволяет заключить, что наночастицы с размерами ~ 2.3 нм присутствуют в пористом слое SiO_x по всей глубине осаждения CdSe, в отличие от фракций с другими размерами наночастиц CdSe, при этом в областях, примыкающих к поверхности, а также наиболее удаленных в глубину от поверхности пористого слоя SiO_x, наночастицы с размерами ~ 2.3 нм доминируют.

Такое специфическое распределение нанообразований CdSe в пористой матрице вызвано несколькими причинами. В ряде работ [10,11] обсуждалось поведение дисперсной фазы в растворах при изменении концентрации растворяемых веществ. В [11] было показано, что, если количество растворяемого вещества в системе существенно превышает предел растворимости, состояние раствора неравновесно, а образование дисперсной фазы понижает свободную энергию системы. При понижении

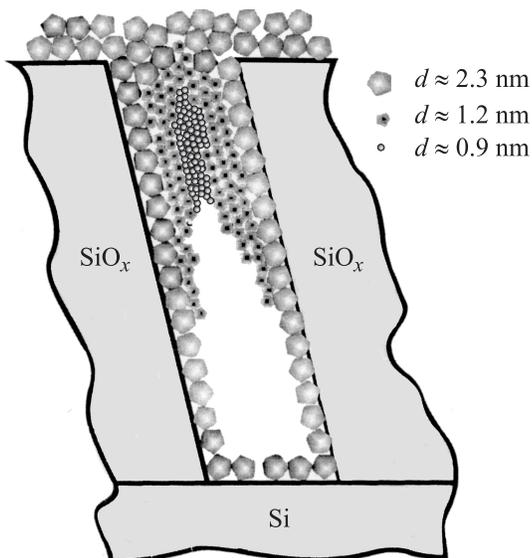


Рис. 4. Локализация нанообразований CdSe в пространстве между колоннами в пористом слое SiO_x . d — размер частиц.

концентрации веществ, входящих в состав раствора, зона устойчивости появления и существования частиц этих веществ в растворе уменьшается и при концентрациях, сопоставимых с растворимостью при данной температуре, исчезает совсем. Появление и существование мелких кластеров (димеров, тримеров и более крупных олигомеров) несколько понижает свободную энергию системы даже в сильно разбавленных, далеких от насыщения растворах. Выделение дисперсной фазы малорастворимого компонента обусловлено фазовым переходом первого рода [11]. Поэтому размер частиц, формируемых в растворах, существенно зависит от концентрации составляющих раствор компонент.

В данном случае для химического осаждения CdSe, которое проводилось с использованием комплексона, замедляющего процесс взаимодействия ионов Se^{2-} с Cd^{2+} , наиболее устойчивый размер образований CdSe в пористой матрице SiO_x , согласно полученным данным, составляет $d \approx 2.3$ нм.

При рассмотрении осаждения ионов Se^{2-} и Cd^{2+} на поверхности пор в наноструктурированной матрице необходимо учитывать, что, поскольку матрица представляет собой структуру, состоящую из четких колонн, при осаждении наночастиц на их поверхность сначала формируются наночастицы с наиболее устойчивым размером по всей глубине колонн, что приводит к уменьшению свободного пространства в поре. Длится этот процесс до того времени, пока размер пор не уменьшится до величин, при которых стенки пор начинают препятствовать росту частиц до их оптимального размера, т.е. дальнейшее появление, формирование и рост наночастиц будут происходить уже в условиях „ограниченной геометрии“. С одной стороны, это происходит вследствие уменьшения поступления компонент,

формирующих частицу (как в случае менее насыщенного раствора), а с другой — из-за геометрического ограничения пространства роста. Это в свою очередь приводит к формированию частиц меньшего размера и увеличению количества фракций наночастиц CdSe различного размера на некоторой глубине матрицы в приповерхностной области пористого слоя (см. рис. 4). В спектрах ФЛ это проявляется как рост коротковолнового крыла вследствие роста интенсивности полос с $\lambda_{\text{max}} \approx 415$ и 440 нм (рис. 2, кривые 2 и 3), обусловленных излучением частиц с размерами 0.9 и 1.2 нм соответственно. Последующее гашение полос, составляющих коротковолновое крыло спектра ФЛ, при травлении образца в течение времени больше 60 с (рис. 2, кривые 4 и 5) вызвано следующим. В процессе роста наночастиц вдоль колонн доступность областей пор, расположенных на большем расстоянии от поверхности, для проникновения туда ионов Cd^{2+} , Se^{2-} снижается, а после полной закупорки пор исчезает вообще. Это приводит к тому, что в этих областях доминирует размер частиц, которые формируются первыми, и присутствует небольшое количество частиц, сформировавшихся в условиях сильно разбавленного раствора, т.е. меньшего размера, а часть объема поры остается свободной.

Таким образом, процесс получения более плотного компактирования наночастиц в пористых матрицах или, напротив, сохранения пустот для последующего заполнения еще одним материалом можно регулировать путем изменения соотношения реагентов при химическом осаждении материала, заполняющего поры, или разбив процесс осаждения на несколько этапов и используя процедуру промежуточного селективного травления.

В рамках данной модели представляется возможным получить оценочные значения параметра, определяющего понятие „ограниченной геометрии“, в условиях которой формируются наночастицы CdSe из водной среды состава, приведенного выше. Если принять, что все наночастицы при измерении спектра ФЛ выступают в роли центров свечения, то частицы, размер которых превышает ~ 2.3 нм (концентрация N_1), ответственны за излучение полос с $\lambda_{\text{max}} \approx 500$ и 577 нм, а частицы с размером меньше ~ 2.3 нм (концентрация N_2) — за излучение полос с $\lambda_{\text{max}} \approx 415$, 440 и 470 нм. Так как площадь под кривой ФЛ пропорциональна количеству излучательных центров (концентрации наночастиц), можно найти отношение количеств наночастиц N_1/N_2 в условном цилиндре высотой h (глубина проникновения возбуждающего излучения) и диаметром ~ 43 нм на глубине поры, на которой произошло ее закупоривание наночастицами CdSe, т.е. на глубине, соответствующей кривой 3 на рис. 2. Здесь необходимо также учесть, что в единице объема, занимаемой частицами с размером $d \approx 2.3$ нм, частиц с размером $d \approx 1.2$ нм поместится в ~ 7 раз больше. Площади под кривыми (рис. 2, кривая 3) с максимумами при $\lambda_{\text{max}} \approx 415$, 440, 470, 500 и 577 нм составляют: $S(415) = 3.267$, $S(440) = 36.87$,

$S(470) = 2.56$, $S(500) = 89.58$, $S(577) = 6.01$. Зная отношение $N_1/N_2 = 2.24$, т.е. отношение количества частиц, формирование которых происходило на поверхности пористого слоя и в других областях, где отсутствовали пространственные ограничения, к количеству частиц, формирование которых происходило в условиях „ограниченной геометрии“ в условном цилиндре с диаметром ~ 43 нм, можно определить диаметр цилиндра, в котором сформировались только частицы с размером меньше ~ 2.3 нм. Данная величина для рассматриваемого случая и является параметром, отвечающим понятию „ограниченной геометрии“. Согласно оценке она составляет ~ 11 нм, что всего в ~ 50 раз превышает ионные радиусы Cd²⁺ и Se²⁻, которые имеют величину 0.1, 0.2 нм соответственно [12–14]. Учитывая, что рассматриваемая структура Si–SiO_x имеет два значения поперечного размера пор (см. рис. 1, а), для более точного определения величины параметра, определяющего понятие условия „ограниченной геометрии“ и скорости формирования наноразмерных частиц с устойчивой поверхностью без использования ПАВ, необходимы дальнейшие исследования.

Следует обратить внимание еще на один факт, проявляющийся при компактировании наночастиц CdSe в пористых матрицах [1,2]. Несмотря на отсутствие на поверхности части CdSe поверхностно-активных веществ, которые снижают затраты энергии на диспергирование и препятствуют непосредственному контакту частиц, не происходит объединения частиц и не наблюдается роста их размеров. Это обусловлено низкой величиной поверхностной энергии наночастиц CdSe, что, вероятно, реализуется либо за счет более плотно упакованной поверхности формируемых в порах частиц [15], либо вследствие образования высокоустойчивой поверхности у этих частиц [16]. Причин этого может быть несколько. Скорость доставки ионов Cd²⁺, Se²⁻ в зону роста частицы такова, что времени, в течение которого происходит рост частицы, оказывается достаточно для формирования такой структуры и формы частицы, для которых плотность упаковки поверхности частицы достаточно высока. Кроме того, часть поверхности частицы CdSe граничит с поверхностью другого материала (SiO_x), имеющей сложную топологию, и на этой границе происходит сброс избыточной поверхностной энергии всей поверхности частицы, а главное, той ее части, которая свободна от контакта и за счет которой возможен рост размера частицы и искажения ее формы.

4. Заключение

Таким образом, полученные данные показывают, что использование в качестве подложки, на которую производится осаждение CdSe, структурированной пористой поверхности позволяет синтезировать наночастицы нескольких фракций с разными размерами. Учитывая то обстоятельство, что распределение фракций наночастиц

по глубине нанокompозитного слоя различно, свойства полученных наноструктурированных композитов можно варьировать путем изменения времени травления структуры, а контроль осуществлять при помощи спектроскопии ФЛ.

Список литературы

- [1] Ю.Ю. Бачериков, О.Б. Охрименко, С.В. Оптасюк, Ю.И. Яценко, В.В. Кидалов, Е.В. Коломинская, Ю.Ф. Ваксман. ФТП, **43**, 1473 (2009).
- [2] Yu.Yu. Bacherikov, I.Z. Indutnyi, I.Yu. Maidanchuk, O.B. Okhrimenko, S.V. Optasyuk, P.Ye. Shepeliavii. Ukr. J. Phys., **55** (7), 817 (2010).
- [3] И.Н. Карькин, Ю.Н. Горностырев, Л.Е. Карькина. ФТТ, **52**, 402 (2010).
- [4] В.А. Данько, И.З. Индутный, И.Ю. Майданчук, В.И. Минько, П.Е. Шепелявый, В.А. Юхимчук. Опроектрон. полупроводн. техн., **39**, 65 (2004).
- [5] Ф.Ф. Волькенштейн. *Физико-химия поверхности полупроводников* (М., Наука, 1973).
- [6] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик. Неорг. матер., **29** (5), 717 (1993).
- [7] М.В. Фок. Тр. ФИАН, **59**, 3 (1972) [*Люминесценция и нелинейная оптика* (М., Наука, 1972)].
- [8] Е.Е. Букке, Т.И. Вознесенская, Н.П. Голубева, Н.А. Горбачева, З.П. Илюхина, Е.И. Панасик, М.В. Фок. Тр. ФИАН, **59**, 25 (1972) [*Люминесценция и нелинейная оптика* (М., Наука, 1972)].
- [9] Yu.Yu. Bacherikov, M.O. Davydenko, A.M. Dmytruk, I.M. Dmytruk, P.M. Lytvyn, I.V. Prokopenko, V.R. Romanyuk. Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., **9** (2), 73 (2006).
- [10] С.В. Булярский, А.С. Басаев. ЖЭТФ, **135** (4), 78 (2009).
- [11] В.Б. Федосеев. Вестник ННГУ. Сер. химическая, **1** (3), 94 (2001).
- [12] Н.В. Подберезская, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина, С.В. Борисов. Журн. структур. химии, **42** (4), 783 (2001).
- [13] Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, **49** (6), 363 (2008).
- [14] С.И. Ягодин, М.П. Миронов, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков. Конденсированные среды и межфазные границы, **12** (2), 177 (2010).
- [15] T.P. Martin. Phys. Rep., **273**, 199 (1996).
- [16] Н.Ю. Сдобняков. Вестн. ТвГУ. Сер. Физика, **4** (6), 158 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Distribution of CdSe nanoparticles, synthesized in the porous SiO_x matrix

Yu.Yu. Bacherikov, I.Z. Indutnyi, O.B. Okhrimenko, S.V. Optasyuk, P.Ye. Shepeliavyy, V.V. Ponomarenko

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03680 Kyiv, Ukraine

Abstract Photoluminescence spectra of CdSe nanoparticles synthesized by the chemical method from water solution are investigated in dependence on localization of nanoparticles in the porous SiO_x layer with column-like structure (diameter of columns ~ 10–100 nm). Analysis of the photoluminescence spectra of the CdSe/SiO_x nanocomposit obtained shown, that distribution of different fractions of CdSe nanoparticles (having different sizes) in the nanocomposite layer depth depends on their size. A model explaining the reasons of such distribution is considered. Within the framework of this model the value of the parameter determining the concept of „limited geometry“ for the conditions of CdSe nanoparticles formation in the SiO_x matrix is estimated.