## 包含硅量子点的富硅 $SiN_x$ 薄膜结构与发光特性\*

廖武刚 曾祥斌 节 文国知 曹陈晨 马昆鹏 郑雅娟

(华中科技大学光学与电子信息学院,武汉 430074) (2012年11月15日收到;2013年2月24日收到修改稿)

采用等离子体增强化学气相沉积法,以 NH<sub>3</sub> 与 SiH<sub>4</sub> 为反应气体,n 型单晶硅为衬底,低温 (220°C) 沉积了富硅 氮化硅 (SiN<sub>x</sub>) 薄膜.在 N<sub>2</sub> 氛围中,于 500—1100°C 范围内对样品进行了热退火处理.采用 Raman 光谱技术分析 了薄膜内硅量子点的结晶情况,结果表明,当退火温度低于 950°C 时,样品的晶化率低于 18%,而当退火温度升为 1100°C,晶化率增加至 53%,说明大部分硅量子点都由非晶态转变为晶态.实验通过 Fourier 变换红外吸收 (FTIR) 光谱检测了样品中各键的键合结构演变,发现 Si—N 键和 Si—H 键随退火温度升高向高波数方向移动,说明了薄膜 内近化学计量比的氮化硅逐渐形成.实验还通过光致发光 (PL) 光谱分析了各样品的发光特性,发现各样品中均有 5 个发光峰,讨论了它们的发光来源,结合 Raman 光谱与 FTIR 光谱表明波长位于 500—560 nm 的绿光来源于硅量子 点,其他峰则来源于薄膜内的缺陷态.研究了硅量子点的分布和尺寸对发光带移动的影响,并根据 PL 峰位计算了硅 量子点的尺寸,其大小为 1.6—3 nm,具有良好的限域效应.这些结果有助于制备尺寸不同的硅量子点和基于硅量子 点光电器件的实现.

关键词: 硅量子点, 氮化硅薄膜, 光致发光, Fourier 变换红外吸收
PACS: 68.55.-a, 68.65.Hb, 78.67.Bf
DOI: 10.7498/aps.62.126801

### 1 引 言

基于量子尺寸效应,多种硅纳米结构的发光材 料表现出优于体硅材料的发光性能<sup>[1]</sup>,为实现硅 基光电器件提供了新的途径.近年来,很多学者对 含硅量子点的 SiN<sub>x</sub> 薄膜发光特性进行了大量的研 究<sup>[2-4]</sup>.实验发现嵌入在氮化硅的硅量子点在短 波范围具有很高的发光效率,且光发射波长在可见 光谱范围内连续可调<sup>[5]</sup>,这使其成为一种非常有 应用前景的光电器件材料.另外,将硅量子点引入 到太阳能电池的有源区,可极大地提高电池的光电 转化效率,使其在第三代高效率硅基量子点太阳能 电池应用方面被寄予期望<sup>[6]</sup>.尽管包含硅量子点 的氮化硅作为光电器件材料有众多优点,但目前对 于氮化硅薄膜的发光机理存在争议.有些人将其归 于薄膜内的缺陷发光<sup>[4]</sup>,有些人认为其来源于材料 的带尾态发光<sup>[2]</sup>,也有人认为薄膜内形成硅量子点 带来的尺寸效应导致了发光的产生<sup>[3]</sup>.研究发现, 采用不同的方法沉积氮化硅,其结构相差较大,导 致其发光的主要因素也不同,故需要对各工艺制备 的氮化硅薄膜的发光机理进行深入的研究.制备含 硅量子点的 SiN<sub>x</sub> 方法有很多种,包括低压化学气 相沉积 (LPCVD)、等离子体增强型化学气相沉积 (PECVD)、磁控溅射法、脉冲激光沉积技术 (PLD) 等,目前利用 PECVD 制备硅量子点处于主流趋势. 一般情况下, PECVD 沉积的氮化硅还要经过热退 火、激光辐射等方法处理以便硅量子点的形成和 结晶<sup>[7]</sup>.

本文采用 PECVD 法低温制备了富硅氮化硅薄 膜,并通过热退火处理凝析出硅量子点.通过 Raman, Fourier 变换红外吸收 (FTIR) 和光致发光 (PL) 三种光谱研究了沉积工艺及退火条件对薄膜与硅 量子点的结构和发光特性的影响,探索了包含硅量 子点氮化硅薄膜的光致发光机制.

\*教育部支撑技术计划(批准号:62501040202)和深圳市战略性新兴产业发展专项资金(批准号:JCYJ20120831110939098)资助的课题.

<sup>†</sup>通讯作者. E-mail: eexbzeng@163.com

<sup>© 2013</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

#### 2 实 验

在传统平行板电容式 PECVD 系统中,使用氢 气稀释 10%的硅烷与纯度高于 99.999%的氨气作 为反应气体,采用频率为 13.56 MHz 的功率源激励 等离子体辉光放电,以 n 型单晶硅为衬底在 220 °C 下制备富硅的 SiN<sub>x</sub> 薄膜. 硅烷和氨气流量分别保 持在 60 和 30 sccm (1 sccm = 1 mL/min),反应腔体 压强维持在 106 Pa 左右,射频源功率设定为 100 W, 镀膜时间设为 1 h. 薄膜沉积后,样品片被切割成若 干小片,保证每片小样品退火前状态一致.将样品 放置在充满氮气的退火炉内,于 500,650,800,950 和 1100 °C 下热退火处理. 每片小样品由室温自然 升温至设定温度并保持 30 min,再自然冷却至室温.

采用型号为 FP-6500 的荧光光谱仪测量富硅 SiN<sub>x</sub> 薄膜样品的 PL 光谱以获悉各样品光致发光 情况和是否存在硅纳米粒子等信息. 检测中, 将氙 灯的波长设为 325 nm. 采用型号为 VERTEX 70, 分 辨率为 4 cm<sup>-1</sup> 的傅里叶变换显微红外光谱仪测量 各薄膜样品退火处理前后的 FTIR 光谱以监测样 品内化学键结构变化. 采用型号为 Jobin Yvon Lab RAM HR 800UV 的 Raman 光谱测试仪测量样品的 Raman 谱, 其中, 激发源波长设为 514.5 nm. 在各样 品的光谱检测过程中, 同种光谱计的设置参数相同.

3 实验结果及分析

#### 3.1 Raman 光谱结果分析

Raman 光谱能够检测薄膜中是否存在纯硅相 及其结晶状况.图1给出了衬底单晶硅和 SiN<sub>x</sub>样 品在 800,950与1100°C温度退火下的 Raman 光 谱.从图中可以看出,在 520 cm<sup>-1</sup>处出现了很强的 尖锐单晶衬底硅峰;而在 150,320和 480 cm<sup>-1</sup> 左 右则出现了非晶硅的 Raman 峰,其分别对应于非晶 硅的类横向声学模式(类 TA 模)、类纵向声学模式 (类 LA 模)和类横向光学模式(类 TO 模).非晶硅 相的出现表明样品内硅团簇的形成.由图1还可以 看出,对应于 800和 950°C的退火温度,样品中非 晶硅的类 TO 模峰位分别位于 470和 485 cm<sup>-1</sup>;而 对应于 1100°C 退火下的样品,其该处的峰位则蓝 移至 517 cm<sup>-1</sup>处.此外,图中插图显示薄膜内非晶 硅的信号变得非常弱,而 520 cm<sup>-1</sup>左右的 Raman 峰较单晶硅 Raman 峰显得不对称且变得更宽,说明 其为薄膜信号与衬底信号的叠加.以上表明样品在 低于 950°C 热退火处理后,薄膜内的多数硅团簇仍 为非晶态结构;而将退火温度提升到 1100°C,样品 发生了晶化,薄膜中的非晶硅量子点慢慢转变为晶 硅量子点,这在随后的 PL 光谱和 FTIR 谱中亦得以 验证.



图 1 单晶硅与 800, 950 和 100°C 退火下样品 Raman 光谱

图 1 中亦可以看到位于 940—1000 cm<sup>-1</sup> 的第 二级 Raman 峰, 对应于 800, 950 °C 热退火下, 其 形状不规则且强度较弱;而在1100°C退火后,该 Raman 峰变成了规则的梯形, 与单晶硅的第二级 Raman 峰很接近且强度较强. 表1给出了经800, 950 和 1100 °C 退火处理样品的第二级 Raman 峰 与单晶硅的第二级 Raman 峰的比值 R. 950 °C 以 下, R 值小于 0.66, 当退火温度达 1100 °C 时, R 值 增至 0.95, 意味着硅量子点的长大和晶态化. 值得 注意的是, 第二级 Raman 峰在刚沉积的时候就已经 出现(图中未给出),这表明刚沉积的样品中已有部 分的硅纳米颗粒形成,很多学者在研究中亦发现了 此种现象<sup>[8,9]</sup>, 这在 FTIR 谱中表现为 Si—Si 键峰 的出现. 另外. Raman 谱中 150 和 320 cm<sup>-1</sup> 峰没有 发现 Raman 峰峰位移动, 但随着退火温度的上升, 320 cm<sup>-1</sup> 处 Raman 峰强度变得很弱, 非晶态硅量 子点向晶硅量子点发生转变.

为了研究样品的结晶情况,对 Raman 谱的 分峰进行最佳高斯拟合.如图 2,517 cm<sup>-1</sup> 峰的 FWHM (半高宽)为4 cm<sup>-1</sup>,与520 cm<sup>-1</sup> 硅衬底峰 的 FWHM 不同,亦表明该峰来源于薄膜内.计算各 样品晶化率,晶化率  $X_c$  定义为  $X_c = I_c/(I_c + I_a)$ ;其 中,  $I_c$ ,  $I_a$ 分别为晶硅高斯峰和非晶硅高斯峰的积分 面积.表1列出了其各样品的晶化率,950 °C 以下 退火,样品的晶化率增加缓慢且小于 18%;而当上 升至 1100°C, Xc 迅速增至 53%,表明硅量子点已经 大部分转变为晶态,同时也说明硅量子点由非晶态 转变为晶态需要相当高的能量.



图 2 950°C 退火样品 Raman 谱的三峰高斯拟合

表1 各温度退火下样品的晶化率与第二级 Raman 谱强度

退火温度/℃	晶化率 $X_c/\%$	第二级 Raman 谱强度 (与单晶硅相比)
800	17	0.61
950	18	0.66
1100	53	0.95

#### 3.2 FTIR 光谱讨论

通过样品的 FTIR 光谱, 能够获悉 SiN, 薄膜 中相关的化学成分和化学键结构的变化情况,亦 可以更好地研究薄膜的光致发光机理. 图 3 给出 了刚沉积与各温度热退火下样品的 FTIR 光谱,不 同的吸收峰位对应于不同的红外活性振动模式. 476,830—900,2177—2210 和 3370 cm<sup>-1</sup> 附近出现 的吸收峰分别对应于 Si-N 键的对称伸缩模式, Si—N 键的非对称伸缩振动模式, Si—H 键伸缩振 动模式和 N-H 键伸缩振动模式. 这些吸收峰的 分布位置与公认的光谱分布结果 [10] 一致. 另外注 意到,在所有 SiN<sub>r</sub> 薄膜的 FTIR 谱中处 616 cm<sup>-1</sup> 均出现吸收峰,其对应于 Si-Si 键的特征吸收频 带,且强度随温度增加几乎保持不变,故其来源于 硅衬底而非沉积薄膜内的 Si—Si 键模式. Chung 等<sup>[11]</sup>指出沉积薄膜内的 Si—Si 键由于缺乏偶极势 能而对红外吸收不敏感故没有在 FTIR 光谱中体现 出来. 而位于 1107 cm<sup>-1</sup> 吸收峰也与衬底的 Si—Si 键相关,随退火温度升高,其强度逐渐减弱却未完 全消失,表明该峰对应于 Si—Si 键的伸缩振动与 N—H 的摇摆振动的叠加<sup>[12]</sup>,高温退火处理 N—H 键发生断裂导致该峰的强度减弱.



图 3 不同温度退火样品的 FTIR 谱

由图 3 可知, 随退火温度升高, Si—H 和 N—H 键的吸收峰逐渐减弱; 当退火温度达到 500 °C 和 800 °C 时, N—H 和 Si—H 已完全断裂, N 和 Si 原 子被释放出来进行重组<sup>[13]</sup>, 以上过程可以用化学 式(1)来进行简单解释. Si—H 键的断裂, 产生越来 越多的硅悬挂键, 促进硅纳米粒子的生长; N—H 键 断裂, 产生的与周围的硅原子结合形成 Si—N 键, 致使薄膜内的 Si—N 键增多. 这在 FTIR 谱中体现 为 Si—N 键非对称伸缩振动峰和对称伸缩峰随退 火温度升高均在增强.

$$Si - H + N - H \rightarrow Si - N + H_2 \uparrow.$$
(1)

图 3 中亦可以发现, 随退火温度升高, Si—N 键 非对称伸缩振动峰的 FWHM 不断展宽说明 Si—N 键增多, 除此之外, 该峰亦逐渐向高波数方向移 动. 这可以通过随机键合模型 (RBM) 来解释, 根 据 RBM 模型, PECVD 沉积后的富硅氮化硅薄膜 中存在随机分布的 Si—Si<sub>4-n</sub>N<sub>n</sub> (n = 1, 2, 3, 4) 或 H—Si—Si<sub>3-n</sub>N<sub>n</sub> (n = 0, 1, 2, 3)<sup>[14]</sup>. 随着 n 值增大, 氮原子和硅原子结合成四面体结构, 诱导 Si—H 和 Si—N 伸缩模式朝着高波数方向移动<sup>[15]</sup>. 这说明随 着退火温度的升高, 与一个 Si 原子键合的 N 原子 数目增多, 逐渐形成了近 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相, 而薄膜中的硅氮 比是固定值, 导致薄膜中更多的硅析出, 薄膜发生 了相分离, 硅量子点的数目逐渐增多.

#### 3.3 PL 光谱

PL 光谱常被用来探索薄膜内是否存在硅纳 米颗粒, 通过研究样品的 PL 谱发光峰来源亦能更 好地获悉薄膜内缺陷态和硅量子点生长情况.本 实验所有样品的 PL 光谱均在室温下测量, 在波 长为 325 nm 的氙灯照射下, 观测到 5 个峰位不等 的可见荧光峰.如图 4, 对每个 PL 谱进行最佳五 峰高斯拟合, 其峰位分别位于 399 nm (P1), 430 nm (P2), 468 nm (P3), 500—560 nm (P4) 和 593 nm (P5). 随着退火温度的增加, P1, P2, P3, P5 四峰的峰位、 形状几乎都没有变化,只是强度有所改变. 这四 个发光峰的产生可归因于 SiN<sub>x</sub> 薄膜内的相关缺 陷,根据其发光中心波长确定缺陷态的类型. 根据 Robertson 理论<sup>[16]</sup> 计算的能隙分布, P1 (约 3.1 eV) 峰,其发射带由  $\equiv$  Si<sup>0</sup>  $\rightarrow$   $E_v$  的电子辐射跃迁产生; 对于 P2 (约 2.9 eV) 峰,其来源于 Si<sup>0</sup>  $\rightarrow$   $\equiv$  Si—Si  $\equiv$ 的缺陷态发光<sup>[17]</sup>; P3 (约 2.7 eV) 峰,归因于电子 从  $\equiv$ Si<sup>-</sup>  $\rightarrow$  =N<sup>-</sup> 跃迁产生;而对于发光峰 P5 (约 1.9 eV)来自于  $E_c \rightarrow \equiv$ Si<sup>-</sup> 的电子辐射跃迁,其随退 火温度的升高,硅量子点数目以及尺寸增加,导致  $\equiv$  Si<sup>-</sup> 减少,故其发光强度逐渐减弱.



图 4 不同温度退火下样品的 PL 谱

关于 P4 峰, 其峰位位于 500—560 nm (绿光), 与通常观察到的 SiN<sub>x</sub> 薄膜中硅量子点的 PL 光谱 峰位 (450—620 nm) 一致 <sup>[18]</sup>.发光峰峰位的蓝移与 红移, 排除了缺陷发光的可能性, 而 SiN<sub>x</sub> 样品的带 尾态发光波长通常大于 680 nm<sup>[4]</sup>, 也不符合.可以 将其归因于 SiN<sub>x</sub> 薄膜中硅量子点尺寸及分布随退 火温度引起的变化, 这与退火过程中 FTIR 检测到 的 Si—H, Si—N 及 N—H 键演化导致硅量子点的增 多和 Raman 光谱检测到的硅相转变相符合. 由图5 可知, 刚沉积的样品内由于硅量子点数目较少, 导 致 P4 发光峰强度很弱. 高温退火后, 由于硅量子点 数目迅速增大, 此峰逐渐变得清晰. 500 °C 退火后, 硅原子之间键合得更加紧密, 薄膜内形成较多的小 尺寸硅团簇, 导致发光峰位的蓝移. 当退火温度从 500 °C 升至 800 °C, 硅量子点接连生长, 使 PL 光谱 峰位向长波方向移动即峰位红移<sup>[13]</sup>. 退火温度为 950°C时,由FTIR 谱可知, N—H和Si—H的完全 断裂导致(1)式不能继续进行,但Si—N 键强度还 在增强,说明氮原子与硅团簇表面的Si原子结合, 硅量子点发生稍微的氮化,致使硅量子点尺寸变小, PL峰位出现的轻微蓝移.当退火温度从950°C上 升到1100°C时,大部分硅量子点从非晶态转变成 晶态,由硅量子点的限制效应导致发光峰迅速蓝移 [<sup>19]</sup>,在Raman 谱中表现为晶化率的增加.



图 5 不同温度退火下 P4 峰的峰位 (a) 与强度 (b)

根据 Park 等<sup>[19]</sup>提出的氮化硅母体中非晶硅 量子点的室温光致发光能级同尺寸之间的关系式 (2)和 Kim 等<sup>[20]</sup>发现的氮化硅母体中晶硅量子点 的室温光致发光能级同尺寸之间的关系式 (3)计算 氮化硅薄膜中硅量子点的尺寸,式中 *a*, *d*分别为非 晶硅量子点和晶硅量子点的尺寸.

$$E(eV) = 1.56 + 2.40/a^2,$$
 (2)

$$E(eV) = 1.16 + 11.8/d^2.$$
 (3)

经计算,500,650,800,950 和 1100 °C 退火下 样品中硅量子点的大小分别为 1.65,1.70,1.75,1.71 和 3 nm.结果表明,随着退火温度的上升,硅量子点 尺寸总体呈增大的趋势.但在 950 °C 退火下,由于 硅量子点发生轻微的氮化现象,尺寸有所减小,这 与之前分析的 P4 峰的移动相符合.

Wang 等<sup>[5]</sup>曾指出在 325 nm 的激发光源下, 缺陷态的发光要更易于硅纳米颗粒的发光,这 与我们实验结果相符合. 图 5 显示, P4 峰的强度 在650 °C达到局部的最大值,这是由于薄膜内 SiH 和 N—H 键断裂但 H 并未完全溢出薄膜, H 起 到很好的钝化硅量子点表面的非辐射复合缺陷的 作用, 导致了 P4 发光强度的增加; 当退火温度为 800°C 时, 薄膜内的 H 已经基本上溢出; 退火温度 为950°C时, 薄膜内 H 已经完全溢出, 导致 P4 峰强 度达局部最小值. 而当退火温度为 1100°C, 由于薄 膜内硅量子点数目较 950°C 下进一步增加, 导致 P4 峰继续增强, 这与硅量子点尺寸增加而数目相应 下降有所不同, 这可能与实验过程中退火时间不够 导致硅量子点密度尚未达到最大值有关. 基于以上 对 P4 峰峰位和强度的变化的讨论, 说明 500—560 nm 范围内的光致发光峰来源于薄膜内形成的硅量 子点.

#### 4 结论

以氨气和硅烷为反应气体, n 型单晶硅为衬 底,采用 PECVD 法低温沉积富硅 SiN<sub>r</sub> 薄膜,并于 500—1100°C温度范围内对样品热退火处理. 通过 Raman 光谱测量,随着热退火温度增加, Raman 峰 逐渐向 517 cm<sup>-1</sup> 靠近; 1100 °C 热退火处理后, 样品 的晶化率迅速增加为 53%,表明硅量子点的晶化需 要相当高的能量. 采用 FTIR 光谱获悉 800°C 高温 退火后薄膜中 N-H 键与 Si-H 键已经全部断裂, H 溢出薄膜. 此外, 随退火温度的升高, Si-N 非对 称伸缩振动模式与 Si—H 键的伸缩振动模式逐渐 向高波数方向移动,通过 RBM 模型分析表明薄膜 中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 逐渐形成,同时硅量子点数目增加.观测 各样品的 PL 光谱,在 500—560 nm 处出现由硅量 子点的限制效应引起的绿光发光带,而薄膜内的缺 陷态复合引起了 P1, P2, P3, P5 四个发光峰的出现. 详细分析了硅量子点随退火温度的生长导致 P4 发 光峰红移与蓝移. 计算得出各温度退火下样品中硅 量子点的尺寸为 1.6—3 nm. 通过三种光谱分析, 实 验获得了尺寸不同的硅量子点并且阐明了 SiN<sub>x</sub> 薄 膜的光致发光机制.本工作有助于优化包含硅量子 点 SiN<sub>x</sub> 薄膜的制备参数和基于硅量子点的全硅发 光器件的实现.

Zhao X, Schoenfeld O, Kusano J, Aoyagi Y, Sugano T 1994 Jpn. J. Appl. Phys. 33 649

<sup>[3]</sup> Rezgui B, Sibai A, Nychyporuk T, Lemiti M, Bremond G 2009 J. Lumin. 129 1744

<sup>[2]</sup> Fan J Y, Wu X L, Chu P K 2006 Prog. Mater. Sci. 51 983

<sup>[4]</sup> Molinari M, Rinnert H, Vergnat M 2007 J. Appl. Phys. 101 123532

- [5] Wang M H, Li D S, Yuan Z Z, Yang D R, Que D L 2007 Appl. Phys. Lett. 90 131903
- [6] Gourbilleau F, Dufour C, Rezgui B, Brémond G 2009 Mater. Sci. Eng. B 159–160 70
- [7] Li X, Wang X W, Li X F, Qiao F, Mei J X, Li W, Xu J, Huang X F, Chen K J 2004 Acta Phys. Sin. 53 4293 (in Chinese) [李鑫, 王晓伟, 李雪飞, 乔峰, 梅嘉欣, 李伟, 徐骏, 黄信凡, 陈坤基 2004 物理学报 53 4293]
- [8] Kim T Y, Park N M, Kim K H, Sung G Y, Ok Y W, Seong T Y, Choi C J 2004 Appl. Phys. Lett. 85 5335
- [9] Rezgui B, Sibai A, Nychyporuk T, Lemiti M, Brémond G 2009 J. Lumin. 129 1744
- [10] Panchal A K, Solanki C S 2009 Thin Solid Films 517 3488
- [11] Chung C K, Chen T S, Chang N W, Liao M W, Lee C T 2011 Thin Solid Films 520 1460
- [12] Zhao X, Schoenfeld O, Nomura S, Aoyagi Y, Sugano T 1995 Mater.

Sci. Eng. B 35 469

- [13] Hao H L, Wu L K, Shen W Z 2008 Appl. Phys. Lett. 92 121922
- [14] Wang Y Q, Wang Y G, Cao L, Cao Z X 2003 Appl. Phys. Lett. 83 3474
- [15] Kim B H, Cho C H, Kim T W, Park N M, Sung G U 2005 Appl. Phys. Lett. 86 091908
- [16] Robertson J 1991 Philos. Mag. B 63 47
- [17] Hao H L, Wu L K, Shen W Z, Dekkers H F W 2007 Appl. Phys. Lett. 91 201922
- [18] Mercaldo L V, Veneri P D, Esposito E, Massera E, Usatii L, Privato C 2009 Mater. Sci. Eng. B 159–160 77
- [19] Park N M, Choi C J, Seong T Y, Park S J 2001 Phys. Rev. Lett. 86 1355
- [20] Kim T W, Cho C H, Kim B H, Park S J 2006 Appl. Phys. Lett. 88 123102

# Photoluminescences and structrue performances of Si-rich silicon nitride thin films containing Si quantum dots\*

### Liao Wu-Gang Zeng Xiang-Bin<sup>†</sup> Wen Guo-Zhi Cao Chen-Chen Ma Kun-Peng Zheng Ya-Juan

(School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China) (Received 15 November 2012; revised manuscript received 24 February 2013)

#### Abstract

Silicon-rich silicon nitride  $(SiN_x)$  thin films are deposited at 220 °C on n-type monocrystalline silicon substrates by plasma enhanced chemical vapor deposition using NH<sub>3</sub> and SiH<sub>4</sub> as the reaction gases. The samples are annealed at temperature in a range of 500–1100 °C in N<sub>2</sub> atmosphere. We analyze the crystalline states of silicon quantum dots (Si-QDs) and calculate the crystalline ratios of samples under different annealing conditions according to the Raman spectra. The crystalline ratio is less than 18% when the annealing temperature is lower than 950 °C, when the temperature reaches 1100 °C, the crystalline ratio is increased to 53%, which indicates that most of the Si-QDs have been converted into crystallines. Fourier transform infrared spectra are measured at room temperature to investigate the evolutions of the bonding structures within the SiN<sub>x</sub> matrix. We find that the wavelengths of Si–N and Si–H bond shift toward higher wavelength, which manifests the formation of near stoichiometric silicon nitride. Photoluminescence generated from all samples is investigated in detail. We find five luminescence peaks, whose origins are analyzed. We conclude that the obvious green luminescence (centred at 500–550 nm) oringinates from Si-QDs and the others come from different defects in the films. The effects of sizes and distribution of Si-QDs on the shift of the luminescence peak are discussed. We acquire that the sizes of Si-QDs are in a rang from 1.6 nm to 3 nm, which have an obvious confinement effect. These results are useful for fabricating contronllable Si-QDs and achievement of luminescent devices based on Si-QDs.

Keywords: silicon quantum dots, silicon nitride, photoluminescence, Fourier transform infrared spectroscopy

**PACS:** 68.55.-a, 68.65.Hb, 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.62.126801

<sup>\*</sup> Project supported by the Technology Project of Ministry of Education of China (Grant No. 62501040202) and the Special Fund for the Development of Strategic Emerging Industries of Shenzhen, China (Grant No. JCYJ20120831110939098).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: eexbzeng@163.com