

苯并咪唑 与金属 Ag 的界面电子结构研究^{*}

张文华¹⁾ 莫 雄²⁾ 王国栋¹⁾ 王立武¹⁾ 徐法强^{1)†}

潘海斌¹⁾ 施敏敏²⁾ 陈红征²⁾ 汪 茫²⁾

1) 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

2) 浙江大学高分子科学与工程系, 杭州 310027)

(2006 年 8 月 17 日收到, 2007 年 1 月 17 日收到修改稿)

利用同步辐射光电子能谱实验技术考察了苯并咪唑 (BZP) 和 Ag 的界面形成过程与电子结构. 单层覆盖度以下时, BZP 分子与 Ag 有弱相互作用, 在有机分子禁带中出现明显界面反应态, 结合能位于 0.9 eV. 单层铺满后, BZP 分子呈现三维岛式生长, 且与 Ag 的相互作用逐渐减弱, 同时最高占据分子轨道由于终态效应逐渐向高结合能方向位移至体相结合能位置(2.3 eV). Ag 衬底上 BZP 分子的生长导致样品表面功函数减小, 表明形成了表面偶极势 ($\Delta = 0.3$ eV), 且电子从有机分子向金属 Ag 偏移. 最后, 考察了 BZP/Ag 界面受温度和 O₂ 的影响, 发现 BZP/Ag 界面在 250 °C 以下退火后, 其特征峰与带隙态的位置保持不变, 但在 O₂ 气氛中暴露后带隙态消失, 价带电子能级向低结合能位移.

关键词: 有机-金属界面, 电子结构, 光电子能谱, 同步辐射

PACC: 7340N, 7125V, 7280L

1. 引 言

有机半导体光电器件中, 通常都存在有机层与金属电极的接触问题, 而这种接触的性质直接影响到器件的性能和载流子的注入效率. 近几十年来, 有关有机-金属界面方面的研究报道很多, 人们总结出的基本规律是: 对于电子传输型材料, 电子注入势垒高度取决于有机半导体最低未占据分子轨道 (LUMO) 与金属费米能级之差; 对于空穴传输型材料, 空穴注入势垒高度则决定于金属费米能级与有机半导体最高占据分子轨道 (HOMO) 的能量差^[1, 2]. 而且, 无机半导体界面研究中的真空能级一致规则在有机半导体接触中不再适用. 实际的有机分子与金属的接触中, 由于界面两边材料功函数的差异, 存在界面偶极势^[3, 4], 对于有些金属, 还存在界面反应, 形成典型的反应带隙态^[5-7]. 界面偶极势与带隙态对有机半导体器件性能的影响程度及机制目前还没

有定论^[8-11]. 因此研究有机分子与金属界面上能级排列仍然是非常重要的基础课题, 这对于理解界面载流子注入过程有重要意义.

苯并咪唑 (3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic bisimidazole, 简记为 BZP) 具有与 p 型空穴传输材料 酞菁、卟啉相类似的平面大环结构, 其分子结构如图 1 所示. 自文献 [5] 将其作为一种电子传输材料用于有机太阳能电池的研究后, 它在有机光电器件上的应用一直受到重视, 但对这种材料与金属接触的基础研究, 文献中尚不多见. 我们成功合成了 BZP 分子以及氟原子取代的 FBZP 分子, 并对其分子结构、光学特性以及电子传输性能等做了较为系统的研究, 发现固相 BZP 薄膜电子传输性能远低于 FBZP. 利用电化学循环伏安法, 在溶液中测得 BZP 分子的 LUMO 能级较 FBZP 高约 0.13 eV, 这不利于 BZP 中电子的注入^[12]. 但是对于有机材料, 分子聚集状态的改变通常会影响到电子结构, 从而导致光学、磁学、机械等性能的变化^[13], 因此, 研究凝聚态下有机

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10505019, 50433020)和国家自然科学基金国际合作项目(批准号: 50520150165)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: fqxu@ustc.edu.cn

半导体的电子结构无疑将为调变和理解固体半导体器件的性能提供更直接的证据.本文拟利用同步辐射光电子能谱技术考察 BZP 分子与多晶 Ag 薄膜的界面形成过程、界面和固态表面电子能级结构,并与其相关物理性能进行关联.

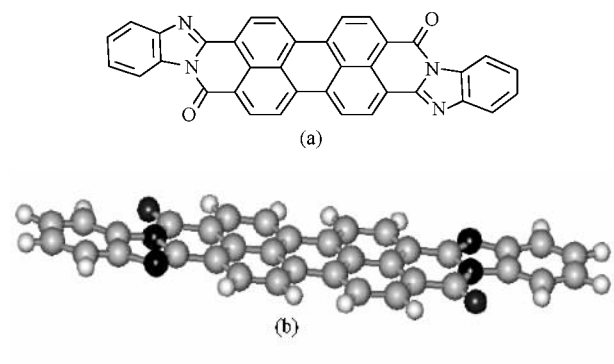


图1 BZP 分子结构 (a)化学键模型 (b)球棍模型

2. 实 验

实验所用的 BZP 根据文献[14]报道的方法合成.有机和金属薄膜的生长以及电子能谱数据的采集均在国家同步辐射实验室表面物理实验站[15]原位进行.生长室基压为 5×10^{-8} Pa,分析室基压为 6×10^{-9} Pa,并配备有 Mg/Al 双阳极靶 X 射线源和一个 VG ARUPS10型角分辨半球能量分析器.表面物理光束线提供的光子能量在 10—200 eV 范围内连续可调.系统总的能量分辨率约为 100 meV.

首先在化学处理过的清洁 Si 片上蒸镀约 20 nm 厚的多晶 Ag 薄膜作为金属衬底,此时 X 射线光电子能谱(XPS)中已经检测不到 Si 衬底的信号.然后通过热蒸发,在衬底保持室温下多步沉积有机分子.有机分子蒸发速率用石英膜厚仪标定为 0.1 nm/min.在每个蒸发厚度,均采集相应的价带谱.在扫描二次电子截止边位置时,样品上加有 -7 V 的偏压.有机薄膜的电离能 E_I 值对应于 HOMO 顶到真空能级之差值,在光电发射谱中,可以由公式 $E_I = h\nu - w$ 计算得到,其中 $h\nu$ 为激发光子能量, w 为谱宽.谱宽等于 HOMO 顶到二次电子截止边的能量差值.BZP/Ag 的氧化在快速进样室中进行,样品在常压高纯 O_2 气氛中暴露数小时,经历深度氧化.BZP/Ag 的退火在分析室原位进行,每个温度点下退火 10 min,然后冷却至室温再进行扫谱分析.在本文中结合能均以 Ag 的费米边位置作为能量零点.

3. 实验结果及讨论

3.1. BZP 体材料的电子能级结构

图2是约 50 nm 厚 BZP 薄膜在 28 eV 的光子激发下所得到的价带谱,此时用 XPS 检测不到衬底的信号,可以认为谱中所示为 BZP 体材料的电子能级结构.图2中费米能级 E_F 位置由清洁的 Ag 片标定. A, B, C, D, E 为 BZP 的 5 个特征峰,结合能分别为 2.3, 3.5, 4.9, 7.2, 9.3 eV. BZP 分子与 (perylene)和对 四甲酸二 (3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride,简记为 PTCDA)分子均有这一共同单元,这种结构上的相似性对应着电子结构上的相似与联系.毛宏颖等[16]研究了在 Ag (110)上的价带结构,在费米边以下 3.5, 4.8, 6.4, 8.5 eV 处有 4 个特征峰. 3.5 eV 谱峰归结为 HOMO 轨道, 4.8, 8.5 eV 谱峰属于 σ 键特征的 C-C 轨道, 6.4 eV 峰来自于具有 π 键特征的环行轨道. Hirose 等[10]在研究金属与 PTCDA 界面电子结构中,观察到 PTCDA 价带有 3 个 π 键特征轨道,分别位于 2.4, 4.8, 5.5 eV,在结合能 10 eV 附近则没有明显谱带.通过与 PTCDA 两种结构相似的分子比较,可以推断 BZP 电子结构中,图2中的 A 峰属于具有 π 电子特征的 HOMO 能级, B 峰和 D 峰属于具有 σ 键特征的 C-C 轨道, C 峰归结为分子骨架中共轭的 π 键特性的环行轨道, E 峰可能为与 N 原子有关的分子轨道.

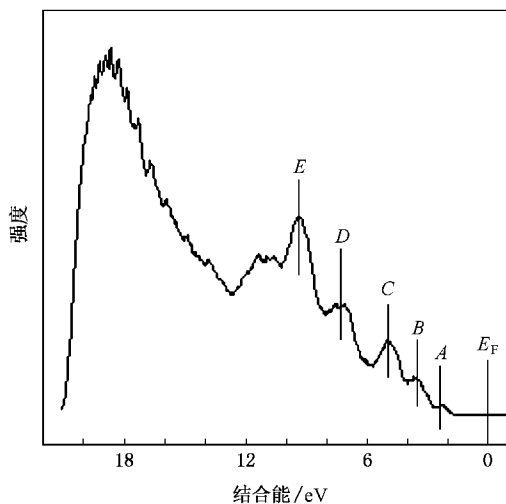


图2 BZP 体材料的价带 XPS 激发光子能量为 28 eV

3.2. BZP 分子与 Ag 的界面电子结构

图 3 为 BZP 分子与 Ag 薄膜形成界面过程中的 XPS, 其中 (a) 图表示价带谱峰结构 (b) 图为 HOMO 能级附近价带电子结构的放大图 (c) 图为加 -7 V 样品偏压时二次电子截止边的位置变化. 光子激发能量均选为 28 eV . 图 3 中最下面一条谱线均对应于清洁衬底 Ag 薄膜的信号. 图 3(a)(b) 中曲线自下至上表示的 BZP 沉积厚度分别为 $0\ 0.1\ 0.3\ 0.5\ 1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 7\text{ nm}$; 图 3(c) 中曲线自下至上表示的 BZP 沉积厚度分别为 $0\ 0.1\ 0.3\ 0.5\ 1\ 2\ 5\text{ nm}$.

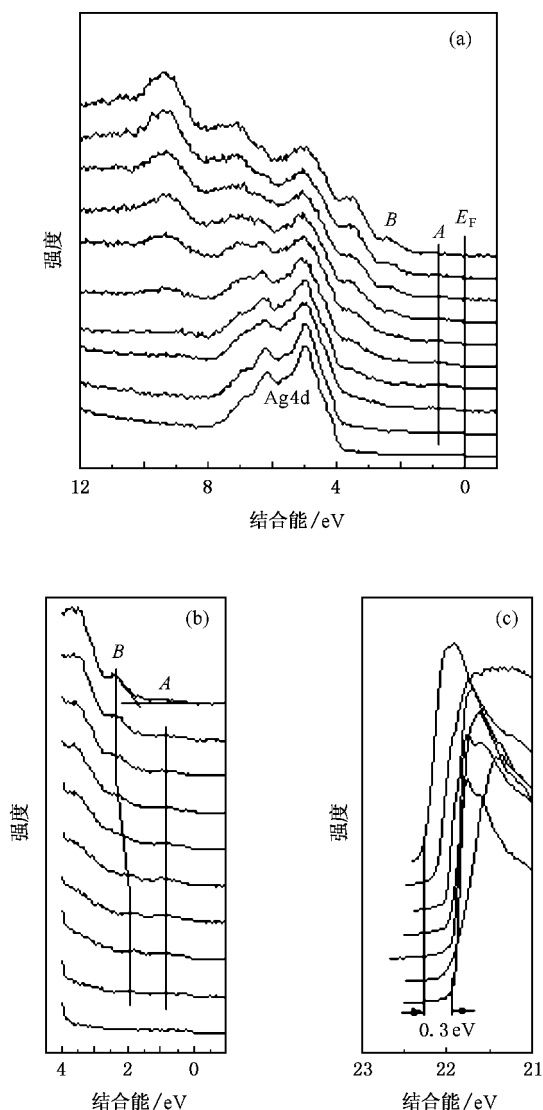


图 3 BZP 与多晶 Ag 薄膜界面形成过程中的 XPS (a) 价带谱结构 (b) HOMO 能级附近电子态的放大图 (c) 加 -7 V 样品偏压时二次电子截止边随 BZP 厚度的变化. 激发光子能量为 28 eV

增加, Ag 4d 信号逐渐减弱, 而表现有机分子特征的分子能级逐渐显现并增强. BZP 厚度为 0.1 nm 时, 在费米边以下 0.9 eV (称为 A 峰) 和 2.0 eV (称为 B 峰) 处有两个新峰形成. 由图 2 所示 BZP 的能级结构可知, A 峰不是 BZP 的本征电子态, 因此归结为 BZP 分子与 Ag 衬底弱相互作用导致的界面反应带隙态^[17], B 峰为有机半导体的 HOMO 态. 这种现象在有机物与金属接触中具有一定的普遍性. Hirose 等^[10]研究发现, PTCDA 分子与 Al, Ti, In, Sn 等活泼金属接触时, 在界面层有明显的化学反应, 价带谱中出现 3 个界面反应态, 并认为这种界面是一种欧姆接触, 而与 Au, Ag 等非活泼金属接触时则没有界面反应态, 是一种绝缘接触. BZP 分子与 PTCDA 分子结构上都存在一个 的共轭芳环, 但 BZP 分子上连有苯并咪唑结构, 这可能导致其较 PTCDA 反应活性更高, 相对易于与金属 Ag 发生界面反应. 但图 3(a) 中 Ag 4d 结合能没有明显位移, 表明界面反应程度并不强. 随着 BZP 厚度的增加, A 峰逐渐变强, 在 0.5 nm 左右达到最强, 1 nm 后逐渐衰减, 到 7 nm 时几乎检测不到 A 峰, 这证明 BZP 分子与 Ag 相互作用只局限在 1 nm 的覆盖度范围以内. 界面形成过程中, A 峰的结合能位置始终保持不变, 而 B 峰在 0.5 nm 覆盖度以下时位置几乎保持不变, 但随后逐渐向高结合能方向移动. 这种位移是由于 Ag 价电子对光电发射过程中形成的核空位的屏蔽效应较 BZP 分子强^[18]. BZP 单层覆盖度以下时, 光电发射中形成的核空位主要受到周围 Ag 原子较强的屏蔽, 结合能较低, 在高覆盖度下, 空穴周围主要为 BZP 分子, 受到的屏蔽作用减弱, 结合能向高值方向位移. 4 nm 以上时, B 峰稳定在约 2.3 eV 处, 这与体相 BZP 的 HOMO 能级位置一致, 证明此时界面作用的影响可以忽略. 在 BZP 蒸发量为 7 nm 的谱线中, 做 HOMO 能级边的切线与基线的交点, 得到 HOMO 顶的位置, 对应结合能大小约为 1.7 eV . 有机材料的半导体性能往往与 HOMO 顶的位置密切相关.

图 3(c) 的结果表明, 随着 BZP 分子在 Ag 表面的覆盖, 在费米边对齐的情况下二次电子截止边的位置逐渐向高结合能方向移动. 5 nm 厚 BZP 薄膜的二次电子截止边相对于金属衬底偏移约 0.3 eV . 这实际对应于真空能级向低能方向变化了 0.3 eV , 表明 BZP 在 Ag 表面的生长导致样品表面功函数减小. 在没有能带弯曲情况下, 功函数变化值对应于表面偶极势 ($\Delta = 0.3\text{ eV}$), 且电子从有机分子骨架向金

从图 3(a) 和 (b) 中可以看出, 随着 BZP 厚度的

属偏移.有机-金属界面形成过程中,真空能级的变化可能是由于多方面原因所导致,如界面处的化学成键、界面态的存在或者界面镜像势的贡献等等^[19].对于 BZP/Ag 界面,BZP 分子与金属 Ag 相互作用很弱,功函数变化可能主要来源于界面态与镜像势的贡献.从上述实验结果,可以得出

$$\Phi_{Ag} = h\nu - w_1,$$

(1)

$$E_1 = h\nu - w_2,$$

(2)

式中 Φ_{Ag} 为金属 Ag 的功函数,一般为 4.6 eV; w_1 为清洁 Ag 膜价带谱宽,即费米边到二次截止边宽度; w_2 为 5 nm 厚 BZP 的价带谱宽,即 HOMO 顶到其二次截止边宽度.(2)式减去(1)式可以得到严格的 E_1 值,消除了光子能量可能不准所带来的系统偏差,即 $E_1 = \Phi_{Ag} + (w_1 - w_2) = \Phi_{Ag} + (1.7 - 0.3) = 6.0$ eV,这与文献报道的电离能值 6.2 eV 非常相近^[20].

文献[12]测试了 BZP 薄膜的紫外-可见吸收光谱,得到其最长吸收波长约为 672 nm,对应能量为 1.84 eV.通常的有机半导体的最小吸收边能量对应于该材料的光学带隙.在忽略激子结合能与激子弛豫效应的情况下,光学带隙等同于 HOMO-LUMO 电子能隙^[21-22],这样可以计算出材料 LUMO 底所在能级位置为 $1.84 - 1.7 = 0.14$ eV.这说明 LUMO 能级最低点在 E_F 之上约 0.14 eV 处,表明 BZP 是一种典型的 n 型有机半导体材料,并具有较高的电子注入势垒.据此,我们可以画出 BZP/Ag 界面附近的近似能级排列,如图 4 所示.

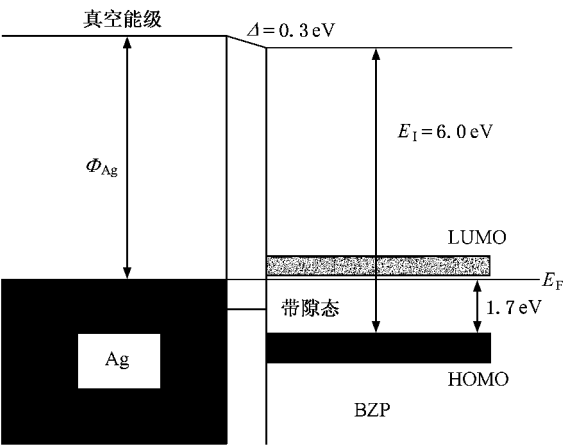


图 4 BZP/Ag 界面电子能级排列示意图

3.3.BZP 在 Ag 膜上的生长模式

图 5 是 70 eV 光子能量激发下,体相 Ag(实线)

与 BZP(虚线)价带谱强度的比较.从图 5 可以看出,在相同实验条件下,Ag 4d 的电离截面较 BZP 价电子电离截面要大得多.另外,图 5 示出了 28 eV 光子激发下 BZP 价带(点线)强度作为对照,比 70 eV 下强度提高了约 20 倍之多.因此,我们选择 70 eV 光子能量来激发,近似用 Ag 4d 峰面积(忽略 BZP 对峰面积的贡献)随 BZP 蒸发时间的变化曲线考察低覆盖度下 BZP 在 Ag 膜上的生长情况,结果示于图 6.图 6 中 I_0 为清洁银膜中 Ag 4d 峰面积, I_s 为覆盖 BZP 后 Ag 4d 峰面积.在 BZP 厚度约为 0.7 nm 时出现明显拐点,表明达到一个分子单层;0.7 nm 以上时,仍然能检测到明显的 Ag 4d 信号,表明一个单层以后,BZP 分子以三维岛状方式生长;至覆盖度达到 4 nm 后,Ag 4d 信号迅速减弱,表明金属表面全部被有机分子覆盖,出现有机体相结构.这与图 3 中的实验结果一致,即 BZP 与 Ag 的相互作用只发生在一个分子单层以内,是一种近邻的弱相互作用.4 nm 时完全表现出 BZP 体材料的电子结构特征.

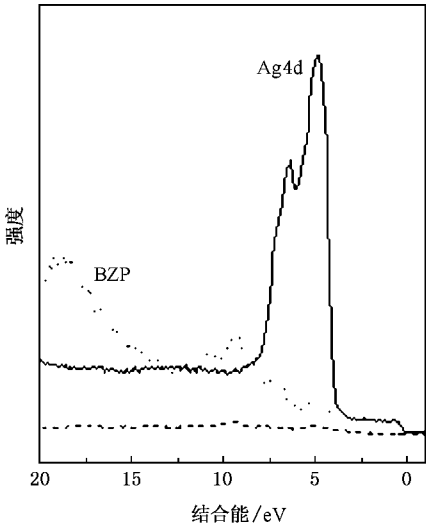


图 5 光子能量为 70 eV 时,BZP 价带(虚线)与 Ag 4d(实线)强度比较.28 eV 光子能量下的 BZP 价带谱用点线表示出,以作对照

另外,单层 BZP 分子厚度达到 0.7 nm,这远大于 BZP 分子平面的厚度,表明单层 BZP 分子的生长并不是平行于 Ag 表面,而是垂直或者与表面有一个倾角.Zhao 等^[23]利用隧道扫描显微镜观察和推测出许多氨基酸类有机分子在金属单晶表面上的吸附,都经历了从站立式的二维气相到斜躺式的中间过渡相,再到高覆盖度时平躺式的固相.这表明低覆盖度下的有机分子平躺在金属表面并非是普遍的现象.而且,我们在 Si 基片上生长的 BZP 薄膜的 X 射

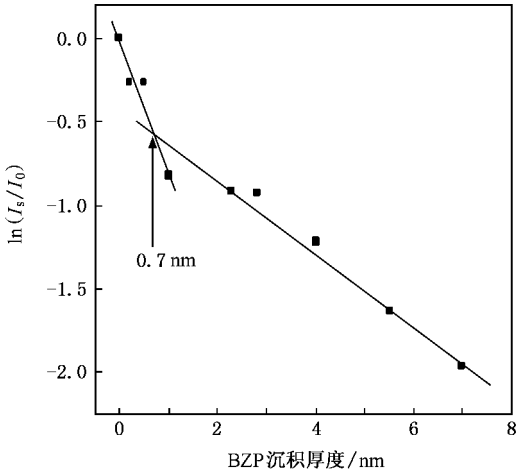


图 6 Ag 4d 峰面积随 BZP 覆盖度的变化

线衍射实验表明,薄膜晶体具有较好的晶面取向性,面间距为 0.72 nm^[12],这与我们根据能谱数据推测的 BZP 分子单层厚度相近.

3.4. 温度和 O₂ 对 BZP/Ag 界面电子结构的影响

图 7 是 4 nm 厚的 BZP 薄膜在不同温度下退火以及在 O₂ 气氛中暴露后价带谱的变化.从图 7 可以看出,在 100 200 250 °C 退火后,BZP 的 5 个特征峰位置没有发生任何变化,但强度稍有减弱,可能有少量有机分子挥发,BZP 与 Ag 的反应带隙态强度和位置几乎都未改变,表明 BZP/Ag 界面电子结构在 250 °C 以下具有较高的热稳定性.将 BZP 样品在 O₂ 气氛中暴露后,价带电子结构发生了明显变化,除 C 峰位没有明显位移外,A,B,D,E 4 个特征谱峰均有不同程度展宽,且向低结合能方向分别位移约 0.5 0.3 0.3 0.4 eV,这表明 O₂ 在有机薄膜上的吸附对有机分子电子结构影响较大,使得 HOMO 能级更靠近费米能级,这将可能直接影响到有机器件的性能. Liao 等^[24]在利用光电子能谱技术考察 O₂, CO₂, H₂O 等气体分子对 Alq₃ 电子结构的影响时,也发现 O₂ 分子的吸附导致 Alq₃ 分子能级整体向低结合能位移,认为是真空能级抬高的结果,这与我们的实验结果是一致的.同时我们还发现,BZP 分子在 O₂ 气氛中暴露后,各分子轨道受到的影响并不完全一样,HOMO 轨道受到的影响最显著,分子骨架中共

轭的 π 键环行轨道受到的影响最小,这与各分子轨道的构成和性质有密切关系. Fong 等^[25]考察了环境因素对 Alq₃ 电子传输性能的影响,发现高的 O₂ 暴露量下,吸附的 O₂ 会与 Alq₃ 相互作用,LUMO 能级向高结合能方向位移,电子注入势垒增大、传输性能降低,因此抗氧能力是影响有机器件性能的重要因素之一.值得注意的是,图 7 中暴露 O₂ 后,BZP/Ag 界面带隙态迅速消失,这可能是由于吸附 O₂ 分子后带隙态上的电子通过有机层向 O₂ 转移所致.

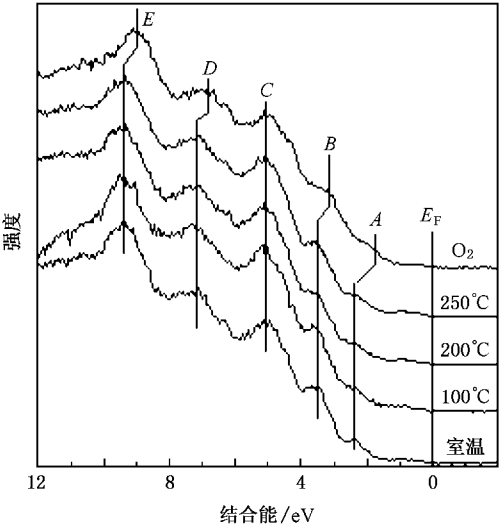


图 7 室温和 100,200,250 °C 温度退火以及在 O₂ 气氛暴露后 BZP/Ag 价带电子结构 激发光子能量为 28 eV

4. 结 论

通过对 BZP 分子与 Ag 界面形成过程中电子结构的研究,发现生长厚度低于 0.7 nm(约一个分子单层)时,BZP 分子与 Ag 发生弱的相互作用,在结合能约为 0.9 eV 处产生一带隙态,该带隙态受温度影响较小,但暴露 O₂ 气氛后很快消失.随着 BZP 分子在 Ag 膜表面的沉积,真空能级发生偏移,样品功函数逐渐减小,生长厚度为 5 nm 时变化量达 0.3 eV. 多层覆盖的 BZP 分子在 Ag 表面为三维岛式生长. 固体凝聚态下 BZP 分子的电离能 E_1 约为 6.0 eV,与金属 Ag 的界面上电子注入势垒高度约 0.14 eV,是典型的 n 型有机半导体材料.



[1] Ishii H , Sugiyama K , Ito E , Seki K 1999 *Adv. Mater.* **11** 605

[2] Zhu X Y 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 8778

[3] Hill I G , Milliron D , Schwartz J , Kahn A 2000 *Appl. Surf. Sci.* **166** 354

[4] Schlaf R , Lang O , Pettenkofer C , Jaegermann W 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 2732

[5] Choong V E , Mason M G , Tang C W , Gao Y L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2689

[6] Durr A C , Koch N , Kelsch M , Ruhm A , Ghijsen J , Johnson R L , Pireaux J J , Schwartz J , Schreiber F , Dosch H , Kahn A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 115428

[7] Walker A V , Tighe T B , Haynie B C , Uppili S , Winograd N , Allara D L 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 11263

[8] Shen C , Kahn A , Schwartz J 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 449

[9] Hill I G , Rajagopal A , Kahn A , Hu Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 662

[10] Hirose Y , Kahn A , Aristov V , Soukiassian P , Bulovic V , Forrest S R 1996 *Phys. Rev. B* **54** 13748

[11] Yi Y , Kang S J , Cho K , Koo J M , Han K , Park K , Noh M , Whang C N , Jeong K , Hahn E J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 113503

[12] Mo X 2006 *Ph. D. Thesis* (Hangzhou :Zhejiang University X in Chinese)[莫 雄 2006 博士学位论文 (杭州 浙江大学)]

[13] Brinkmann M , Gadret G , Muccini M , Taliani C , Masciocchi N , Sironi A 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 5147

[14] DerHovanessian , Doyon J B , Jain A , Rablen P , Sapse A 1999 *Org. Lett.* **1359** 1

[15] Zou C W , Sun B , Wang G D , Zhang W H , Xu P S , Xu F Q , Pan H B 2005 *Nucl. Techn.* **28** 895 (in Chinese)[邹崇文、孙 柏、王国栋、张文华、徐彭寿、徐法强、潘海斌 2005 核技术 **28** 895]

[16] Mao H Y , Huang H , Yan X C , Chen Q , Qian H Q , Zhang J H , Li H Y , He P M , Bao S N 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 460 (in Chinese) [毛宏颖、黄 寒、严欣 、陈 桥、钱惠琴、张建华、李海洋、何丕模、鲍世宁 2005 物理学报 **54** 460]

[17] Jia W L , Wu Y J , An Z , Wu C Q 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2595 (in Chinese)[贾武林、吴永坚、安 忠、吴长勤 2002 物理学报 **51** 2595]

[18] Hirose Y , Chen W , Haskal E I , Forrest S R , Kahn A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3482

[19] Ishii H , Sugiyama K , Yoshimura D , Ito E , Ouchi Y , Seki K 1998 *IEEE J. Selec. Top. Quantum Electron.* **4** 24

[20] Hill I G , Schwartz J , Kahn A 2000 *Org. Electron.* **1** 5

[21] Schroeder P G , France C B , Park J B , Parkinson B A 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 2253

[22] Pope M , Swenberg C E 1999 *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford : Oxford University Press)

[23] Zhao X Y , Wang H , Yan H , Gai Z , Zhao R G , Yang W S 2001 *Chin. Phys.* **10** 84

[24] Liao L S , Sun X H , Cheng L F , Wong N B , Lee C S , Lee S T 2001 *Chem. Phys. Lett.* **333** 212

[25] Fong H H , So S K 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 23711

Study of electronic structure of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisimidazole/Ag interface by photoemission^{*}

Zhang Wen-Hua¹⁾ Mo Xiong²⁾ Wang Guo-Dong¹⁾ Wang Li-Wu¹⁾ Xu Fa-Qiang^{1)†}
Pan Hai-Bin¹⁾ Shi Min-Min²⁾ Chen Hong-Zheng²⁾ Wang Mang²⁾

¹⁾ *National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China*

²⁾ *Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*

(Received 17 August 2006; revised manuscript received 17 January 2007)

Abstract

Synchrotron radiation photoemission was used to investigate the interface between the organic semiconductor (BZP) and polycrystalline silver film. Before complete coverage by one monolayer, the BZP molecules interacted weakly with silver and a gap state appeared at 0.9 eV below Fermi level. After the coverage is complete, the growth of BZP is inferred to be in the 3D-island mode and the interaction with the substrate gradually diminishes. Because of the final state effect, the highest occupied molecular orbital (HOMO) level shifts to higher binding energy and reaches ultimately 2.3 eV of the HOMO level in the bulk. The deposition of BZP on silver surface resulted in the decrease of sample work function, which demonstrates interfacial dipoles forming on the BZP/Ag contact ($\Delta = 0.3$ eV) and indicates the electrons being deviated from the organic molecules to the metal substrate. In addition, the effect of annealing and exposure to oxygen on the BZP/Ag interface has been taken into account. It is found that the binding energies of the characteristic peaks of BZP and the gap state hardly change after interface annealing at 250 °C, but after being exposed to oxygen, the gap state disappears and the valence bands shift to lower binding energies.

Keywords: organic-metal interface, electronic structure, photoemission, synchrotron radiation

PACC: 7340N, 7125V, 7280L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10505019, 50433020) and the International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50520150165).

[†] Corresponding author. E-mail: fqxu@ustc.edu.cn