

茛四甲酸二酐薄膜电子结构的同步辐射共振光电子能谱研究

李智浩 曹亮 郭玉献

Electronic structure of *a* 3, 4, 9, 10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride thin film revealed by synchrotron-based resonant photoemission spectroscopy

Li Zhi-Hao Cao Liang Guo Yu-Xian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 224101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.224101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.224101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

反射式变掺杂负电子亲和势 GaN 光电阴极量子效率研究

Quantum efficiency for reflection-mode varied doping negative-electron-affinity GaN photocathode

物理学报.2017, 66(6): 067903 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067903>

变组分 AlGaAs/GaAs 透射式光电阴极分辨力特性分析

Resolution characteristic of graded band-gap AlGaAs/GaAs transmission-mode photocathodes

物理学报.2014, 63(16): 167902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167902>

弯轨蓍 renkov 辐射计算中的稳相法

Stationary phase method of calculating 蓍 renkov radiation spectrum of a charged particle moving in curved path

物理学报.2013, 62(10): 104103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.104103>

上海光源低温波荡器永磁铁在低温下的磁特性研究

Magnetic properties of permanent magnet for cryogenic undulator of permanent Shanghai synchrotron radiation facility

物理学报.2013, 62(4): 044106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.044106>

上海同步辐射装置波荡器光源空间相干性的研究

Research on spatial coherence of undulator source in Shanghai synchrotron radiation facility

物理学报.2012, 61(14): 144102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.144102>

茱四甲酸二酐薄膜电子结构的同步辐射共振光电子能谱研究*

李智浩¹⁾²⁾ 曹亮^{2)†} 郭玉献^{1)‡}

1)(安徽建筑大学材料与化学工程学院, 合肥 230601)

2)(中国科学院强磁场科学中心, 安徽省极端条件凝聚态物理重点实验室, 合肥 230031)

(2017年5月31日收到; 2017年8月23日收到修改稿)

利用基于同步辐射的近边X射线吸收精细结构谱(NEXAFS)和共振光电子谱(RPES)研究了茱四甲酸二酐分子(PTCDA)薄膜的电子结构. 碳K边NEXAFS谱中能量小于290 eV的四个峰对应于PTCDA分子不同化学环境碳原子1s电子到未占据分子轨道的共振跃迁. RPES谱中观察到共振光电子发射和共振俄歇电子发射导致的共振峰结构, 以及二次谐波激发的碳1s信号. 根据电子动能对入射光能量的依赖性分别对三类峰结构进行了归属. 同时, 发现PTCDA分子轨道共振光电子峰的强度具有光子能量依赖性. 这种能量选择性共振增强效应是由于PTCDA分子轨道空间分布差异导致的. 共振俄歇峰主要源于高结合能(>4.1 eV)分子轨道能级电子参与的退激发过程. 明确RPES实验谱图中各个峰结构的起源有助于准确利用基于RPES的芯能级空穴时钟谱技术定量估算有机分子/电极异质界面处电子从分子未占据轨道到电极导带的超快转移时间.

关键词: 有机半导体, 近边吸收精细结构谱, 共振俄歇, 同步辐射光电子能谱

PACS: 41.60.Ap, 79.60.-i, 61.05.cj, 81.05.Fb

DOI: 10.7498/aps.66.224101

1 引言

有机半导体材料具有优异的光电性质, 同时兼具功能多样性、易加工和价格低廉等优点^[1], 在有机场效应管(OFET)^[2,3]、有机发光二极管(OLED)^[4]和有机光伏太阳能电池(OPVC)等^[5,6]电子学器件中有着潜在的应用前景^[7]. 在这些器件中, 有机半导体/电极异质界面的物理性质是决定器件性能的关键性因素之一^[8,9]. 对于太阳能电池材料, 匹配的界面能级排列结构有利于载流子的传输和收集, 对提高电池的转化效率起决定性作用. 界面处超快电子转移能有效地提高激子解离概率, 降低激子复合引起的能量损失, 进而提高光电

转化效率. 然而, 界面处的电荷转移时间一般在飞秒或亚飞秒量级^[10], 对测量方法的时间分辨率是一个严峻的挑战. 基于同步辐射的芯能级空穴时钟(core-hole clock, CHC)谱具有超高的时间分辨率, 可用于研究原子或分子与电极异质界面处超快电荷转移动力学. 其基本原理见参考文献^[11—13]. 该技术以能量为探针, 以激发态芯能级空穴的寿命(飞秒量级)作为时间参考, 通过对比退激发各过程引起的共振峰强度的变化, 可获得亚飞秒甚至阿秒量级的时间分辨率.

茱四甲酸二酐(PTCDA)分子是一种典型的平面共轭结构的有机半导体材料^[14,15], 带隙为2.2 eV. 它具有一个茱核心和两个酸酐官能团, 分子结构如图1所示. 由于良好的光电性能和化学

* 国家自然科学基金(批准号: 11574317, 21503233)、安徽省自然科学基金(批准号: 1608085MA07)和安徽高校自然科学基金项目(批准号: KJ2016A143)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lcao@hmf.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: guo_yuxian@163.com

稳定性, PTCDA 分子在有机电子学器件中有着广泛的应用^[16]. 因此, PTCDA 是有机半导体基础研究的模型分子^[17–19]. 我们利用 CHC 技术研究 PTCDA/TiO₂ 界面电子转移动力学, 通过对比界面处以及薄膜内分子共振光电发射信号积分强度的变化, 定量估算电子从最低未占据分子轨道 (LUMOs) 到 TiO₂ 导带的飞秒 (8–20 fs) 量级转移时间^[10]. 然而, 计算电子转移时间时, 需排除共振俄歇退激发信号和非共振发射信号对共振光电发射信号积分强度的影响^[11,13]. 积分信号过度采集将导致计算结果的偏离. 因此, 研究有机分子的电子结构、明确有机分子各退激发过程、提取有效信号的强度, 将有助于精确估算界面处超快电子转移时间.

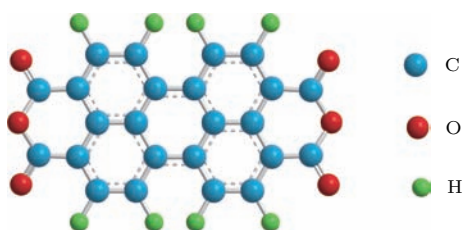


图1 (网刊彩色) PTCDA 分子结构示意图

Fig. 1. (color online) Molecular structure of a PTCDA molecule.

图2为芯能级光激发和退激发过程示意图. 图2(a)和图2(b)分别是典型的价电子和芯能级电子光电离过程. 终态含有一个单位正电荷. 当芯能级电子被电离后, 同时会发生俄歇退激发过程 (见图2(c)). 价电子填充芯能级空穴, 并释放出能量激发另一个价电子跃迁到真空能级 (E_{vac}) 之外. 图2(d)是光子吸收过程: 芯能级的电子受激跃迁

到 LUMO 轨道. 终态是中性的, 不带电. 对于碳原子而言, 其芯能级空穴的寿命是 6 fs^[20]. 这种亚稳定的激发态导致两种自电离退激发过程. 两者的区别在于 LUMO 上的受激电子是否参与退激发. 图2(e)中受激电子退激发填充芯能级空穴, 同时价电子激发跃迁到 E_{vac} 之外. 此过程被称为参与退激发 (participator decay). 其终态带有一个单位正电荷, 与价电子激发终态 (图2(a)) 相似, 出射电子的结合能为常数. 由于参与退激发过程增大了电离截面, 又称为共振光电退激发; 图2(f)中受激电子没有参与退激发过程. 价带上的电子填充了芯能级空穴, 同时另一个价电子跃迁到 E_{vac} 之外. 因此, 该过程称之为非参与退激发 (spectator decay). 这个过程终态类似于俄歇退激发过程 (图2(c)). 其出射电子的动能 (E_K) 为常数, 故而又称之为共振俄歇退激发. 它的终态含有一个单位的正电荷, 由于受到 LUMO 轨道受激电子的屏蔽作用, 共振俄歇电子比常规俄歇电子的动能略大.

本文旨在阐明如何在实验测量的谱图中分辨出上述过程导致的峰结构. 明确各个峰的起源有助于提取有效的信号用于超快电荷动力学研究. 本文使用有机分子束沉积 (OMBD) 技术制备了茈萘四甲酸二酐薄膜, 利用基于同步辐射的近边吸收精细结构谱 (NEXAFS) 和共振光电子谱 (RPES) 对 PTCDA 分子的电子结构进行原位测量. 分别对 NEXAFS 测量的碳原子 K 壳层电子共振跃迁峰和 RPES 获得的光电发射峰结构进行了归属; 解释光电发射峰及共振增强效应的光子能量依赖性的起源.

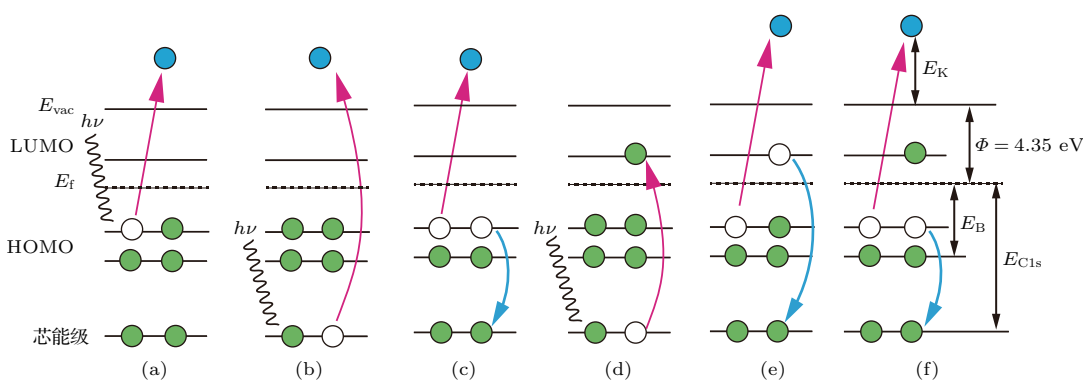


图2 (网刊彩色) 芯能级光激发和退激发过程示意图

Fig. 2. (color online) Schematic view of photo-excitation and decay processes.

2 实验

通过氩离子刻蚀和真空退火方法得到清洁的金衬底表面. 使用光电子能谱 (PES) 对表面的清洁性进行测量. PTCDA 分子在真空中充分除气, 用 OMBD 的方法沉积到清洁的衬底表面. 蒸发速率 (约为 $6.6 \text{ \AA}/\text{min}$) 预先由石英晶体振荡膜厚仪测量; 实际沉积厚度根据金 $4f$ 光电子谱强度的衰减进行估算.

NEXAFS 和 RPES 谱是在新加坡光源 SINS 光束线完成. SINS 光束线分析室真空好于 $1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$, 配备 R4000 电子能量分析器. 所有的谱图在室温下测量. NEXAFS 采用全电子产额模式测量. RPES 谱测量时使用的光子能量覆盖碳 $1s \rightarrow \pi^*$ 吸收边. NEXAFS 和 RPES 谱图强度均对光电流进行归一化. 光子能量使用清洁的 Au 薄膜 $4f_{7/2}$ 的结合能 (84 eV) 进行矫正. 谱图结合能以费米能级为零点.

3 结果与讨论

3.1 NEXAFS 谱学表征

NEXAFS 可以测量电子从芯能级到非占据分子轨道的共振跃迁. 图 3 为 PTCDA 薄膜 (约 $33 \text{ \AA}$)

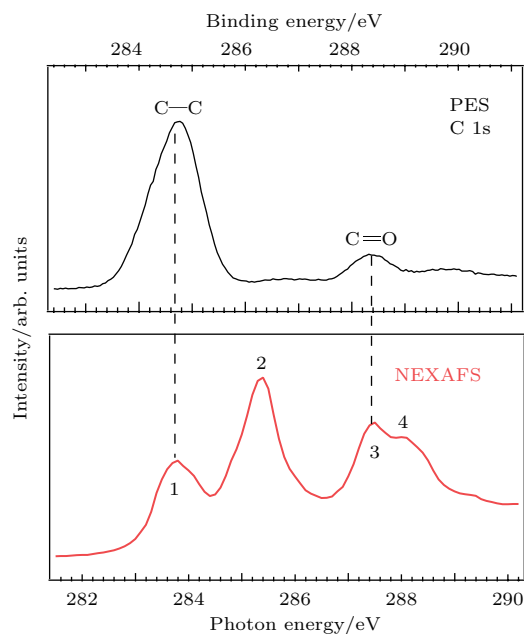


图 3 (网刊彩色) PTCDA 薄膜碳 $1s$ 芯能级 PES 谱和碳 K -边 NEXAFS 谱

Fig. 3. (color online) C $1s$ core-level spectrum and C K -edge NEXAFS spectrum of a PTCDA thin film.

的碳 $1s$ 芯能级 PES 谱及碳原子 K 边 NEXAFS 谱. PES 谱激发光子能量为 345 eV , 电子垂直出射. 其中最强峰 (约 284.8 eV) 对应于花环中碳原子的激发. 约 288.4 eV 的峰对应于 PTCDA 分子中羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 碳原子的激发. 高结合能肩峰为震激峰. NEXAFS 谱中在 $283\text{--}289 \text{ eV}$ 范围内出现的四个尖峰 (1—4) 分别对应于不同化学环境的碳 $1s$ 芯能级电子到 π^* 轨道的共振跃迁^[21]. 峰 1 (约 283.8 eV) 对应于花环碳 $1s$ 电子到 LUMO 的跃迁; 峰 2 (约 285.4 eV) 的强度最强, 对应于花环碳原子 $1s$ 芯能级电子到 $\text{LUMO}+1\text{--}\text{LUMO}+3$ 的跃迁; 相似地, 峰 3 (约 287.5 eV) 和峰 4 (约 288.2 eV) 分别对应于羧基碳 $1s$ 电子到 LUMO 和 $\text{LUMO}+1\text{--}\text{LUMO}+3$ 的跃迁^[22,23].

3.2 RPES 谱学表征

为了明确退激发过程, 我们选择吸收边能量作为激发光源, 扫描价带附近出射电子动能, 获得 RPES 谱. 如图 4 所示, 高动能处的 * 峰和 # 峰的动能变化是扫描能量变化的两倍, 且峰形与 PES 结果一致 (见图 3 碳 $1s$ 谱). 因此, 主要来源于二次谐波激发的碳 $1s$ 芯能级信号. 动能小于 274 eV 的信号

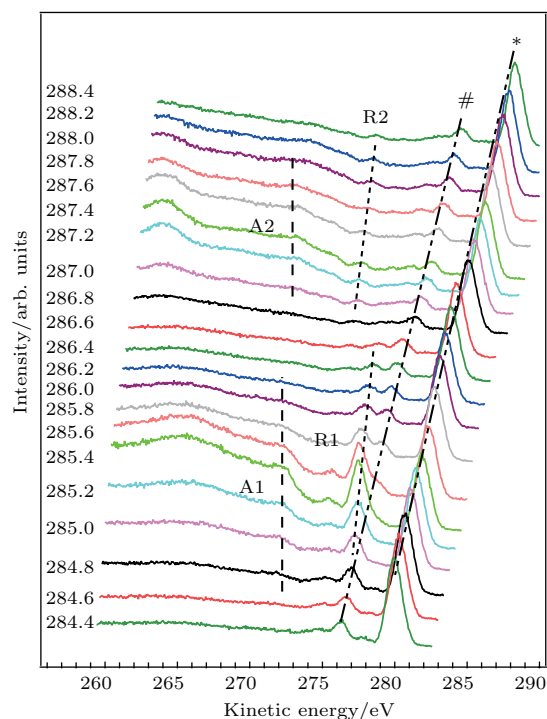


图 4 (网刊彩色) 扫描吸收边能量测量的 PTCDA 薄膜 RPES 谱

Fig. 4. (color online) RPES spectra of a PTCDA thin film measured with photon energy across the C $1s \rightarrow \pi^*$ absorption threshold.

的动能不随光子能量的变化而变化, 因此, 主要来自于俄歇电子(包括常规俄歇电子和共振俄歇电子)的贡献. 虚线分别标记出了A1, A2, R1, R2共振峰动能随光子能量的变化. A1峰和A2峰的动能不随光子能量的变化而变化, 属于共振俄歇退激发(见图2(f)). R1峰和R2峰的动能变化与扫描能量变化一致, 来源于共振光电退激发(见图2(e)). R1和R2共振峰的强度具有明显的光子能量依赖性: 当能量为248.6—286.4 eV时, 可以观察到明显的R1共振增强峰; 当能量为287.0—288.4 eV时, 只观察到R2共振增强峰^[10,22]. 这种选择性共振增强效应是由于PTCDA分子轨道空间分布导致的^[24]: 具有一定能量的光子恰好可以激发芯能级电子跃迁到与价带分子轨道空间重叠的非占据分子轨道上时, 价带轨道共振增强效应最强.

为了清晰地说明共振增强效应的光子能量依赖性, 将285.4和287.6 eV测量的谱图的动能转化为结合能, 并与非共振能量(60.0 eV)下测量的价带谱比较, 如图5所示. R1和R2峰分别对应于最高占据态轨道(HOMOs)中HOMO-1轨道和HOMO-2轨道的共振增强. 而HOMO-3的共振增强信号与俄歇信号交叠, 无法在谱图中分辨. 285.4 eV对应于萘环碳1s电子到非占据态的跃迁. 跃迁轨道与萘环 π_p 轨道贡献的HOMO-1轨道有空间交叠. 因此, HOMO-1轨道在此能量下共振增强. 287.6 eV对应于羰基碳1s电子到非占据态的跃迁. 这说明HOMO-2轨道有 π_{co} 轨道的贡献. 这与文献报道结果一致: HOMO-2轨道来自于 π_p 轨道和酸酐官能团的 π_{co} 轨道的杂化^[25,26].

在共振俄歇退激发过程中(见图2(f)), 假设退激发电子和出射电子来自同一个分子轨道; 不考虑LUMO上受激电子的屏蔽作用而引起的分子轨道变化, 我们可以利用以下方程估算共振俄歇电子的结合能(E_B): $E_{C1s} - E_B = E_B + E_K + \Phi$. 其中 $\Phi = 4.35$ eV为电子能量分析器的功函数; E_{C1s} 是碳1s的结合能(见图3); E_K 是出射电子的动能. 由于已忽略了屏蔽效应的影响, 因此利用此方程仅能估算出共振俄歇信号所对应的分子轨道结合能最小值. 因此, 当分子萘环碳1s电子($E_{C1s} = 284.8$ eV)激发到LUMOs轨道时, 俄歇共振峰(A1)的电子动能值为 $E_K = 272.2$ eV. 代入方程后得到 $E_B > 4.1$ eV; 当羰基碳1s电子($E_{C1s} = 288.4$ eV)激发到LUMOs轨道时, 俄歇共

振峰(A2)的电子动能值为 $E_K = 273.3$ eV, 代入方程后得到 $E_B > 5.3$ eV. 将我们的计算结果与价带谱(60.0 eV)对比发现, 共振俄歇退激发过程出射的电子主要来自于PTCDA分子的高结合能分子轨道能级(HOMO-2/HOMO-3). 这说明高结合能分子轨道参与的共振俄歇退激发的时间与芯能级空穴的寿命相近, 约为6 fs. 值得注意的是, 在利用共振光电信号的衰减估算界面处的电子从LUMOs轨道到电极导带的转移时间时, 需排除共振俄歇信号对共振光电信号的贡献^[10,22].

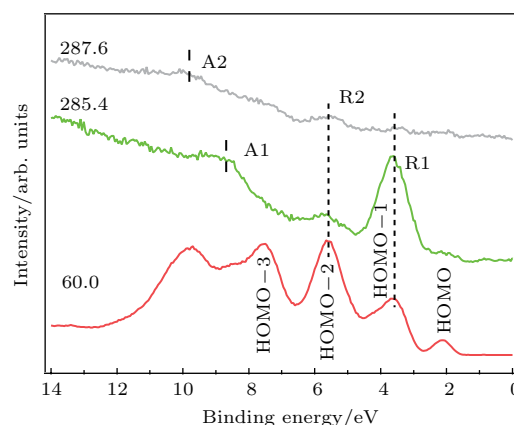


图5 (网刊彩色) PTCDA薄膜在60.0, 285.4和287.6 eV测量的价带谱, 以Au薄膜的费米能级为结合能零点, 同时扣除二次谐波激发的碳1s信号

Fig. 5. (color online) Valence band spectra collected at 60.0, 285.4 and 287.6 eV. The binding energy is referred to the Fermi level of clean Au film. The C 1s signals excited by second-order harmonic X-ray are removed.

4 结 论

用OMBD方法制备了PTCDA薄膜, 利用基于同步辐射的NEXAFS谱和RPES谱学技术对薄膜电子结构进行了研究, 明确了PTCDA分子壳层电子的激发和退激发过程. 在RPES谱中, 观察到三类峰结构: 二次谐波激发的碳1s信号、共振光电退激发和共振俄歇退激发过程导致的峰结构. 通过分析发现, 由于PTCDA分子轨道空间分布的差异, 分子轨道共振增强效应具有光子能量依赖性; 同时, 高结合能分子轨道(>4.1 eV)参与共振俄歇退激发过程. 实验结果表明, 有机分子薄膜的RPES谱包含碳1s信号、共振光电和共振俄歇信号. 对它们的正确归属是利用芯能级空穴时钟谱研究异质界面超快电子转移动力学的基础.

参考文献

- [1] Tang M L, Bao Z N 2011 *Chem. Mater.* **23** 446
- [2] Mei J G, Diao Y, Appleton A L, Fang L, Bao Z N 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 6724
- [3] Torsi L, Magliulo M, Manoli K, Palazzo G 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 8612
- [4] Reineke S, Thomschke M, Lüssem B, Leo K 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1245
- [5] Hains A W, Liang Z Q, Woodhouse M A, Gregg B A 2010 *Chem. Rev.* **110** 6689
- [6] Zhao J B, Li Y K, Yang G F, Jiang K, Lin H R, Ade H, Ma W, Yan H 2016 *Nat. Energy* **1** 15027
- [7] Ostroverkhova O 2016 *Chem. Rev.* **116** 13279
- [8] Hu Z H, Zhong Z M, Chen Y W, Sun C, Huang F, Peng J B, Wang J, Cao Y 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 129
- [9] Pan X, Ju H X, Feng X F, Fan Q T, Wang C H, Yang Y W, Zhu J F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 077304 (in Chinese) [潘宵, 鞠焕鑫, 冯雪飞, 范其塘, 王嘉兴, 杨耀文, 朱俊发 2015 物理学报 **64** 077304]
- [10] Cao L, Wang Y Z, Zhong J Q, Han Y Y, Zhang W H, Yu X J, Xu F Q, Qi D C, Wee A T S 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 4160
- [11] Brühwiler P A, Karis O, Mårtensson N 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 703
- [12] Zharnikov M 2015 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **200** 160
- [13] Cao L, Gao X Y, Wee A T S, Qi D C 2014 *Adv. Mater.* **26** 7880
- [14] Forrest S R 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** S2599
- [15] Tautz F S 2007 *Prog. Surf. Sci.* **82** 47
- [16] Guo Y L, Yu G, Liu Y Q 2010 *Adv. Mater.* **22** 4427
- [17] Ou G P, Song Z, Wu Y Y, Chen X Q, Zhang F J 2006 *Chin. Phys. B* **15** 1296
- [18] Cao L, Zhang W H, Chen T X, Han Y Y, Xu G Q, Zhu J F, Yan W S, Xu Y, Wang F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1681 (in Chinese) [曹亮, 张文华, 陈铁铮, 韩玉岩, 徐法强, 朱俊发, 闫文盛, 许杨, 王峰 2010 物理学报 **59** 1681]
- [19] Han Y Y, Cao L, Xu F Q, Chen T X, Zheng Z Y, Wan L, Liu L Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 078103 (in Chinese) [韩玉岩, 曹亮, 徐法强, 陈铁铮, 郑志远, 万力, 刘凌云 2012 物理学报 **61** 078103]
- [20] Coville M, Thomas T D 1991 *Phys. Rev. A* **43** 6053
- [21] Cao L, Wang Y Z, Zhong J Q, Han Y Y, Zhang W H, Yu X J, Xu F Q, Qi D C, Wee A T S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 24880
- [22] Cao L, Wang Y Z, Chen T X, Zhang W H, Yu X J, Ibrahim K, Wang J O, Qian H J, Xu F Q, Qi D C 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 174701
- [23] Taborski J, Väterlein P, Dietz H, Zimmermann U, Umbach E 1995 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **75** 129
- [24] Kikuma J, Tonner B P 1996 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **82** 41
- [25] Kera S, Setoyama H, Onoue M, Okudaira K K, Harada Y, Ueno N 2001 *Phys. Rev. B* **63** 115204
- [26] Zahn D R T, Gavrila G N, Gorgoi M 2006 *Chem. Phys.* **325** 99

Electronic structure of a 3, 4, 9, 10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride thin film revealed by synchrotron-based resonant photoemission spectroscopy*

Li Zhi-Hao¹⁾²⁾ Cao Liang^{2)†} Guo Yu-Xian^{1)‡}

1) (School of Materials Science and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China)

2) (Anhui Province Key Laboratory of Condensed Matter Physics at Extreme Conditions, High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 31 May 2017; revised manuscript received 23 August 2017)

Abstract

The electronic structure of a 3, 4, 9, 10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) thin film is investigated *in situ* using synchrotron-based near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy and resonant photoemission spectroscopy (RPES). The NEXAFS spectroscopy can monitor the electronic transitions from core level to unoccupied states. The C *K*-edge NEXAFS spectrum of the PTCDA thin film shows four distinct absorption peaks below 290 eV, which are attributed to the transitions from 1s core level of C-atoms in different chemical environments (perylene core C-atoms *vs* anhydride C-atoms) into lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) with π^* symmetry. The RPES spectra are collected in the valence band region by sweeping photon energy across the C 1s $\rightarrow \pi^*$ absorption edge. Three typical features of the C 1s signals excited by second-order harmonic X-ray, resonant photoemission and resonant Auger features are observed in RPES spectra, and are identified, relying on the development of kinetic energy of the emitted photoelectrons upon the change of incident photons energy. It is found that the C 1s signals excited by second-order harmonic X-ray are present at high kinetic energy side of spectrum. The kinetic energy of this feature shows photon energy dependence, that is, this feature shifts to higher kinetic energy by photon energy increasing twice. Resonant Auger peaks in RPES spectra are located on the low kinetic energy side with constant kinetic energy regardless the change of photon energy. The resonant Auger may originate from deeper molecular orbitals with binding energy large than 4.1 eV, suggesting that the resonant Auger decay process involved in deeper molecular orbitals occurs on a time scale comparable to C 1s core hole lifetime of 6 femtoseconds. Resonant enhancement of highest occupied molecular orbitals (HOMOs) derived valence band features or HOMO-1 and HOMO-2 derived resonant photoemission features in our case are lying between the C 1s signals and the resonant Auger signals. The Kinetic energy increases as the photon energy sweeps across the absorption edge, whereas their binding energy remains constant. In addition, the enhancements of two resonances show photon energy dependence that enhancement of HOMO-1 related resonance dominates over HOMO-2 related resonance at energies corresponding to perylene core C 1s to LUMOs transitions, whereas HOMO-2 related resonance becomes dominant at transitions from anhydride C 1s to LUMOs. This behavior

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574317, 21503233), Anhui Provincial Natural Science Foundation, China (Grant No.1608085MA07), and the Natural Science Foundation from the Education Bureau of Anhui Province, China (Grant No.KJ2016A143).

† Corresponding author. E-mail: lcao@hmfl.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: guo_yuxian@163.com

can be related to the wavefunction character and symmetry of the frontier molecular orbitals. Clarifying each resonant feature in RPES spectra and their origin will pave the way for accurately determining the ultrafast charge transfer time at organic/electrode interfaces using synchrotron-based core hole clock technique implementation of RPES.

Keywords: organic semiconductor, near edge X-ray absorption fine structure, Auger resonance, synchrotron-based photoelectron spectroscopy

PACS: 41.60.Ap, 79.60.-i, 61.05.cj, 81.05.Fb

DOI: [10.7498/aps.66.224101](https://doi.org/10.7498/aps.66.224101)