

钙钛矿陶瓷薄膜的电致变色特性

黄郅航¹, 滕官宏伟², 铁鹏³, 范德松¹

(1. 南京理工大学 能源与动力工程学院, 南京 210094; 2. 陆军装备部驻株洲地区航空军事代表室, 株洲 412002; 3. 中国电子科技集团 第十六研究所, 合肥 230088)

摘要: 钙钛矿锰氧化物(Perovskite manganese oxide, PMO)因受外界条件激励而发生变色的特性, 在散热领域中受到广泛关注。目前绝大多数针对 PMO 的变色特性的研究都是以温度激励为基础, 以电场激励实现的散热器件仍旧缺乏。由于电场激励伴随着焦耳热的影响, 目前 PMO 材料是否存在电致变色性能尚未得到明确证明。针对以上问题, 本研究利用电场激励对 PMO 内部 Mn 元素的影响, 提出了一种针对 PMO 材料的电改性方法。通过电改性大幅减弱 PMO 热致变色性能, 进而使 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{K}_{0.05}\text{MnO}_3$ (LCKMO)在电场激励实验中能够排除焦耳热的影响。对 LCKMO 电改性前后的热致变色及电致变色性能进行研究。电改性前的 LCKMO 发射率随温度升高而增大, 最大增量为 17%。并且在受 21 V 电场激励后, 其发射率在 173、203、243、273 和 373 K 分别出现了 15%、16%、10%、0.6%和 1.4%的增量。电改性后的 LCKMO 热致变色性能大幅减弱, 且在受 21 V 电场激励后, 其发射率在 273 和 373 K 出现了 10.7%和 9.3%的增量。电改性前后的实验结果表明: LCKMO 存在电致变色性能, 并且电场激励对 LCKMO 发射率的调控机制存在明显规律。此外, 针对 PMO 材料的电改性方法不仅能令 PMO 材料在排除焦耳热的影响下进行电致变色研究, 更为调控 PMO 材料热致变色性能提供了新的可能。

关键词: 钙钛矿; 热辐射; 电致变色; 焦耳热

中图分类号: TB321 文献标志码: A

Electrochromic Property of Perovskite Ceramic Films

HUANG Zhihang¹, TENG Guanhongwei², TIE Peng³, FAN Desong¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210094, China; 2. Aviation Military Representative Office of the Army Equipment Department in Zhuzhou, Zhuzhou 412002, China; 3. The 16th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Hefei 230088, China)

Abstract: Perovskite manganese oxide (PMO) has attracted extensive attention in the field of heat dissipation because of its discoloration stimulated by external conditions. At present, most of the researchs on the discoloration characteristics of PMO is based on temperature excitation, and there still lacks of heat dissipation equipment excited by electric field. In addition, because the electric field excitation is accompanied by Joule heat, electrochromic property of PMO materials has not been clearly proved. In view of the above challenges, here an electrical modification method for PMO materials is proposed by using influence of electric field excitation on Mn elements in PMO. Thermochromic property of PMO was greatly weakened by electrical modification, and then $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{K}_{0.05}\text{MnO}_3$

收稿日期: 2021-12-08; 收到修改稿日期: 2021-12-30; 网络出版日期: 2022-03-10

基金项目: 江苏省六大人才高峰项目(XNY-031) The Six Talent Peaks Project in Jiangsu Province (XNY-031)

作者简介: 黄郅航(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: huangzhihang@njjust.edu.cn

HUANG Zhihang (1997-), male, Master candidate. E-mail: huangzhihang@njjust.edu.cn

通信作者: 范德松, 副教授. E-mail: dsfan@njjust.edu.cn

FAN Desong, associate professor. E-mail: dsfan@njjust.edu.cn

(LCKMO) can eliminate the influence of Joule heat in electric field excitation experiment. We studied the thermochromic and electrochromic properties of LCKMO before and after electrical modification. Emittance of LCKMO before electrical modification increases with the increase of temperature with the maximum increment at 17%. After being excited by 21 V electric field, the emittance increases by 15%, 16%, 10%, 0.6% and 1.4% at 173, 203, 243, 273, and 373 K, respectively. The thermochromic property of electrically modified LCKMO is greatly weakened, and its emittance increases by 10.7% and 9.3% at 273 and 373 K, respectively, after being excited by 21 V electric field. The experimental results before and after electrical modification show that LCKMO has electrochromic property, and there is an obvious regulation mechanism of electric field excitation on the emissivity. Therefore the electrical modification method for PMO materials can not only enable the electrochromic study of PMO materials without the influence of Joule heat, but also provides a new possibility for regulation of the thermochromic property of PMO materials.

Key words: perovskite; thermal radiation; electrochromic; Joule heat

在现代材料研究中, 钙钛矿锰氧化物(Perovskite manganese oxide, PMO)受外界条件激励而发生变色的特性^[1-2]受到了广泛关注。例如: PMO 在温度剧烈变化的环境中能够自动保持自身温度稳定在合理范围内, 其发射率随自身温度上升而增加^[3-4]。由 PMO 制备的热致变色散热器件成为了航天器散热领域中的一个重要手段。

在航天器散热领域中, 第一个由 PMO 制备的散热器件问世至今^[5], 研究人员对 PMO 器件的散热性能进行了一系列的探索。通过对 PMO 热致变色性能的研究, 已实现了对 PMO 器件的相变温度^[6]和红外发射率^[7]的调控。并且在 HAYABUSA 航天器的飞行试验^[8]中, PMO 热致变色散热器件的热调节能力得到了很好的证明。目前绝大多数针对 PMO 的变色特性的研究都以温度激励为基础, 现存的 PMO 散热器件大多依靠 PMO 的热致变色性能来实现。热致变色散热器件的发射率变化依赖于器件自身温度的变化。当面对温度变化复杂的环境时, 热致变色散热器件无法对环境变化进行快速反应。在面对温度变化复杂的环境, 需要一种能够进行快速反应的散热器件。

电场激励是一种能够实时改变 PMO 材料性质, 对环境变化进行快速反应的方法。目前, 通过电场激励改变钙钛矿材料的电输运特性已被研究人员实现^[9-10]。Ha 等^[11]通过电场激励, 将有效电荷引入钙钛矿材料中, 使其电导率发生变化, 并诱导材料自身实现金属-绝缘态相变。目前对 PMO 材料的电场激励研究主要集中在场效应调控及离子液体调控^[12-13], PMO 材料是否存在电致变色性能还未得到明确证明, 仍旧缺乏依靠电场激励实现的 PMO 散热设备。

本研究通过磁控溅射法在云母基底上制备了相变温度 293 K^[6]的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{K}_{0.05}\text{MnO}_3$ (LCKMO)钙钛矿陶瓷薄膜, 用电子束蒸发法在薄膜表面制备 Ag 电极。提出了一种针对 PMO 材料的电改性方法, 并对 LCKMO 材料进行电场激励研究, 探寻 LCKMO 材料的电致变色可能。此外, 对电场激励下 LCKMO 材料性质的变化机制进行了探索。

1 实验方法

利用射频磁控溅射法在云母基底上制备了 LCKMO 钙钛矿陶瓷薄膜。其中 LCKMO 靶材采用 La_2O_3 (99.99%), CaCO_3 (99.99%), K_2CO_3 (99.99%), MnO_2 (99.9%)等原料, 由固相反应法制备所得。在溅射过程中, 云母基底保持在 600 °C, 腔室工作压强为 1 Pa(0.9 Pa Ar : 0.1 Pa O₂), 溅射时间 6 h。沉积完成后, 将 LCKMO 薄膜置于 800 °C 的氧环境中退火 4 h。随后, 在 LCKMO 膜层上利用电子束蒸发法蒸镀 Ag 电极用于施加电场。

在本研究中, 薄膜的红外发射率 E_h 由公式(1)间接得到:

$$E_h = \frac{\int_{2.5}^{25} E_\lambda \times E_{\lambda,b}(\lambda, T) d\lambda}{\int_{2.5}^{25} E_{\lambda,b}(\lambda, T) d\lambda} \quad (1)$$

其中, 参数 $E_{\lambda,b}(\lambda, T)$ 为黑体辐射强度; 参数 $E_\lambda = 1 - R_\lambda$, 为光谱发射率; R_λ 为光谱反射率, 由傅里叶红外光谱仪(Vertex 80v, Bruker, Germany)测量所得, 测量波长范围为 2.5~25.0 μm 。

本研究采用 nano 450 扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDS)、德国 Bruker D8 ADVANCE 掠入射

X 射线衍射仪(XRD)和 Bruker Multimode 8 原子力显微镜(AFM)研究了 LCKMO 薄膜的形貌、元素成分、物相和表面粗糙度。

2 结果与讨论

2.1 薄膜微观形貌与物相

图 1(a)为弯曲状态下的 LCKMO 薄膜宏观照片。本研究中制备 LCKMO 薄膜使用的是云母基底, 使得 LCKMO 薄膜展现很好的力学性能。云母基底具备原子光滑的表面、高热稳定性($T_m \sim 1000^\circ\text{C}$)、化学惰性、机械柔性并且与现有制备方法有很好的兼容性。目前已有功能性氧化物材料通过云母基底实现自身的机械柔性^[14-17]。

通过 SEM 观察 LCKMO 薄膜的微观形貌, 如图 1(b)所示。LCKMO 薄膜的表面呈现较为致密的晶胞分布, 并且具有清晰的晶界, 从侧面表明了 LCKMO 薄膜具有较好的结晶度。薄膜展现清晰的晶界得益于云母基底与外延层之间的范德华结合^[18-19]。与传统基底的共价键结合或离子键结合不同, 范德华键的弱结合能够显著减少外延层因晶格失配引起的缺陷, 从而形成高质量的外延薄膜。

对 LCKMO 薄膜进行掠入射 XRD 测试, 如图 1(d)所示。LCKMO 在约 $2\theta=32.7^\circ$ 处显示主峰, 对应(112)

平面的衍射。LCKMO 的主衍射峰尖且高, 无杂质峰出现, 这表明薄膜具有良好的结晶度以及纯净的物相。表面晶胞明显的晶界与薄膜良好的结晶度, 这些都表明了 LCKMO 薄膜有着较高的质量。

通过 EDS 表征 LCKMO 薄膜各元素的含量, 如图 1(c)所示。其中 In 和 Sn 为缓冲层元素。由于云母基底与外延层由范德华力实现结合, 为保证外延层结构稳定, 本研究通过引入缓冲层, 利用缓冲层与 LCKMO 间的互扩散, 实现两者的热膨胀耦合, 以此减弱外延层与基底间的热膨胀失配, 最终稳定外延层结构。缓冲层可以提高 LCKMO 的生长质量以及 LCKMO 与基底的附着力, 从而增强 LCKMO 薄膜在高温制备过程中的稳定性。在 LCKMO 薄膜中尚未检测到 K 元素, 这是由于 K 元素在高温制备过程中析出所导致的。

本研究主要依靠薄膜的表面发射率来表征薄膜的热辐射性能, 薄膜的表面粗糙度可能会对其发射率造成影响。通过 AFM 对 LCKMO 薄膜的表面粗糙度进行表征。如图 1(e)所示, LCKMO 薄膜表面可达纳米级光滑, 因此实验过程中可以忽略 LCKMO 薄膜的表面粗糙度对其发射率的影响。

2.2 薄膜电致变色特性

通过 Ag 电极对 LCKMO 薄膜施加横向电场来实现电场激励, 此时 LCKMO 薄膜在不同温度点的

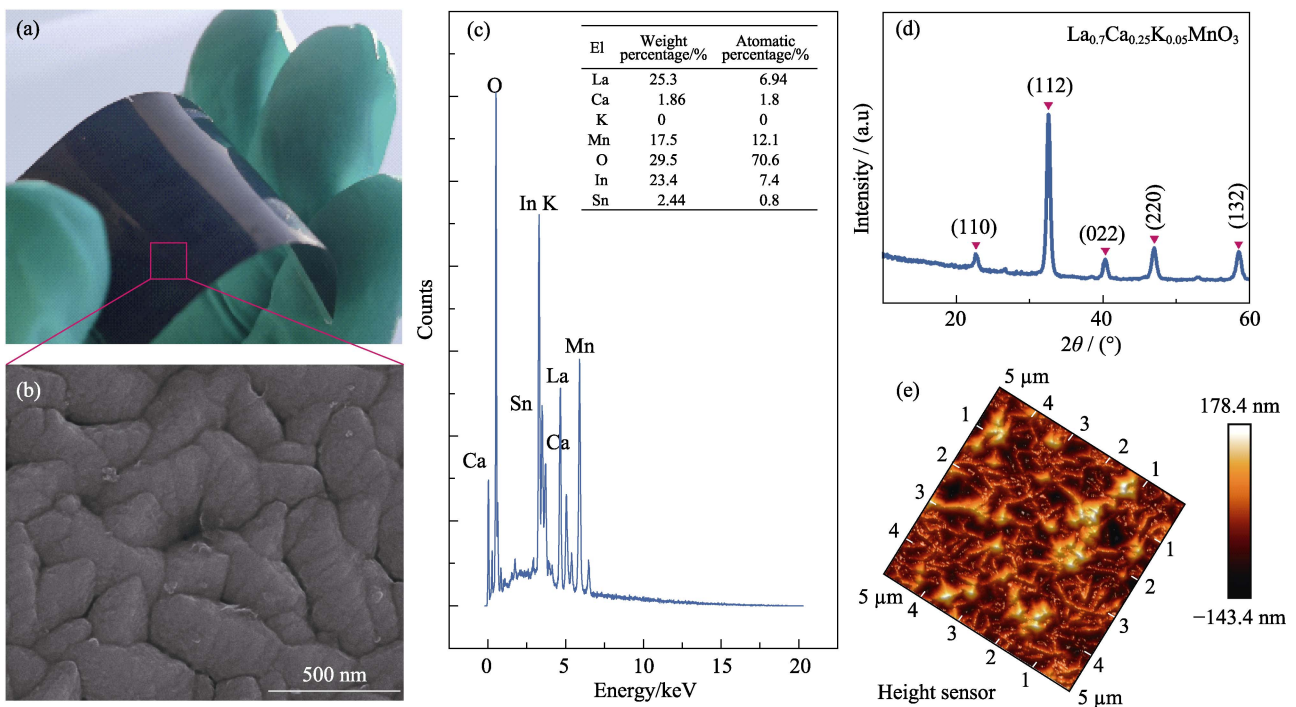


图 1 钙钛矿陶瓷薄膜($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{K}_{0.05}\text{MnO}_3$, LCKMO)的宏观及微观表征

Fig. 1 Macroscopic and microscopic characterization of perovskite ceramic films ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{K}_{0.05}\text{MnO}_3$, LCKMO)

(a) Macroscopic photo of LCKMO film; (b) SEM image of LCKMO film surface; (c) EDS spectrum of LCKMO film;

(d) XRD pattern of LCKMO film; (e) AFM image of LCKMO film

红外光谱发射率 E_λ 如图 2 所示。结果表明, 在 203 及 243 K 时, 电场激励对薄膜的 E_λ 有较为明显的影响。此时薄膜的 E_λ 随电场激励的强度升高出现整体均匀上升的趋势。但当薄膜处于 273 与 373 K 即接近或超过相变温度(293 K)时, 薄膜热辐射性能对电场激励的响应变得极为微弱。

为更直观地看到不同温度点的薄膜发射率对电场激励的响应程度, 通过公式(1)计算了 21 V 电场激励下的薄膜积分红外发射率变化量 ΔE_h , 如图 3(a)所示。当薄膜处于 173、203 和 243 K 时, 薄膜的 ΔE_h 分别为 15%、16%、10%, 变化幅度较为明显。但当薄膜处于 273 和 373 K 时, 薄膜的 ΔE_h 分别为 0.6% 和 1.4%, 变化幅度极小。

从 173~243 K 间薄膜发射率对电场激励的响应来看, 可以初步判断 LCKMO 存在电致变色的可能。此时 LCKMO 显示出的电致变色规律为: 薄膜低于相变温度时, 电场激励响应明显。接近及超过相变温度时, 电场激励响应微弱。该电致变色规律与 LCKMO 的热致变色规律极为相似。LCKMO 的热致变色规律: 低于材料的相变温度时, 材料的发射率随温度升高而上升; 高于相变温度时, 材料发射率对温度响应大幅减弱, 并稳定在某一较高数值。

目前 LCKMO 所展示的电致变色规律与其本身热致变色规律极为相似, 可以考虑该电致变色现象

的出现是否为电流产生焦耳热间接引起薄膜热致变色所导致的。实际上, 研究者们对于电场诱导钙钛矿材料相变的机制早就存在争议^[20-21]。即电场激励材料发生的相变可能来源于电流产生的焦耳热引起的热致相变, 也可能来源于电场激励时材料内部电荷引起的电致相变。

因此, 要明确 LCKMO 的确存在电致变色特性, 首先要排除电场激励时焦耳热对 LCKMO 的影响。对于这一问题, 本课题组提出了一种针对 LCKMO 的电改性方法。通过对 LCKMO 的电改性处理, 减弱 LCKMO 热致变色的能力, 使 LCKMO 难以对温度激励产生响应。

该电改性方法是基于电场激励诱发 PMO 材料内部 Mn 元素产生晶界扩散^[22]现象。通过改变 PMO 材料内部 Mn 元素含量, 进而使 PMO 材料热致变色性能产生变化。实际上, LCKMO 热致变色性能来源于双交换作用^[23]: 低温时 LCKMO 的 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 之间通过氧空位进行电子交换从而使其呈现金属态, 即 LCKMO 发射率降低。当 Mn 元素含量降低, LCKMO 的热致变色性能会发生变化。对此, Zhao 等^[24]曾提出, 当 LCKMO 薄膜厚度较小时 (157 nm), 低 Mn 含量会使薄膜热致变色性能由高温高发射, 低温低发射转变为高温低发射, 低温高发射。

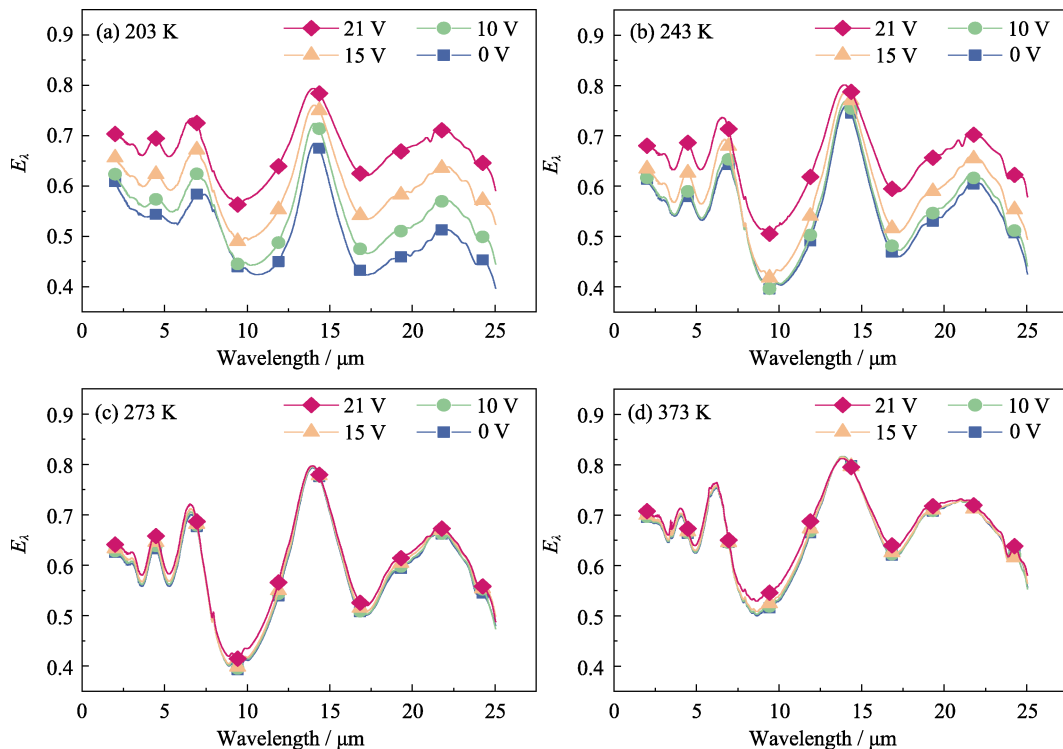


图 2 电场激励下 LCKMO 薄膜在不同温度点的光谱红外发射率 E_λ

Fig. 2 Spectral infrared emissivity of LCKMO films excited by electric field at different temperatures

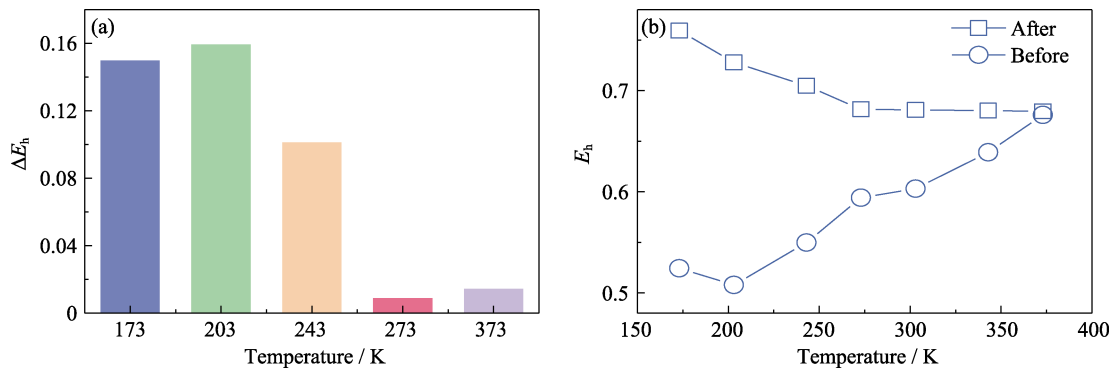


图 3 LCKMO 薄膜的积分红外发射率

Fig. 3 Integral infrared emissivity of LCKMO films at different temperatures

(a) Variation of integrated infrared emittance ΔE_h of the film excited by 21 V electric field;

(b) Temperature dependent integrated infrared emittance E_h of the film before and after electrical modification

通过 Ag 电极对 LCKMO 薄膜施加 21 V 电场激励并保持 2~4 h, 以此完成电改性。电改性前后的薄膜积分红外发射率 E_h 如图 3(b)所示。当 LCKMO 薄膜完成电改性后, 其积分红外发射率 E_h 在不同温度点时都稳定在 0.7 附近, 不再对温度激励产生明显响应。实际上 LCKMO 薄膜仍旧有较为微弱的温度响应性能, 存在高温低发射, 低温高发射的现象。这与 Zhao 等^[24]研究的结果一致。

LCKMO 薄膜完成电改性后, 重新对其进行电场激励, 此时 LCKMO 薄膜在不同温度点的红外光谱发射率 E_λ 如图 4 所示。结果表明, LCKMO 在 173、273 和 373 K 三个温度点的发射率都对电场激励产生了明显响应。其中, 273 和 373 K 分别代表了接近或超过相变温度(293 K)的两个温度点。LCKMO 薄膜在这两个温度点对电场激励的响应证明了其本身存在电致变色性能。

对 LCKMO 薄膜电场激励产生的发射率变化进行分析。结果表明, 电场激励前后 LCKMO 发射率曲线特征相似, 具有相同特征峰。对 LCKMO 薄膜进行电场激励, 其发射率随电场激励强度的增加呈

现整体均匀上升的趋势。

对于 LCKMO 的发射率而言, 发生变化的本质是 LCKMO 内部在进行双交换作用。双交换作用机制如图 5 所示, LCKMO 内部的巡游电子 e_g 由 Mn^{3+} 向 O^{2-} 进行转移, 与此同时, O^{2-} 的 2p 电子也向 Mn^{4+} 进行转移。双交换作用就是巡游电子不断进行跃迁, 使薄膜呈现金属态。

因此, 若巡游电子的跃迁受阻, 则会使双交换作用减弱, 进而导致薄膜发射率上升, 呈现绝缘态。如图 6 所示, 电场激励使 LCKMO 薄膜内电子产生定向移动。当电场激励造成的电子定向移动的方向与巡游电子迁移的方向相反时, 便会对巡游电子的迁移产生抑制作用, 进而使 LCKMO 薄膜内部的双交换作用受到了抑制, 最终令薄膜呈现更多的绝缘态。因此便出现了薄膜发射率上升的现象, 即薄膜发生电致变色。

综上所述, 对 LCKMO 薄膜进行电改性可以减弱 LCKMO 热致变色的能力, 使 LCKMO 难以对温度激励产生响应。此外, 对电改性后的 LCKMO 进行电场激励实验, 可以证明 LCKMO 本身存在电致变色特性。

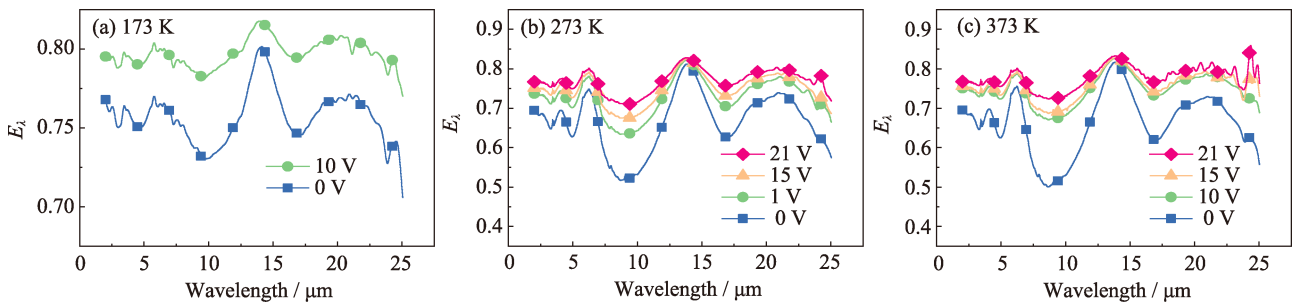


图 4 电场激励下电改性 LCKMO 薄膜在不同温度点时的光谱红外发射率 E_λ

Fig. 4 Spectral infrared emissivity of electrically modified LCKMO films excited by electric field at different temperatures

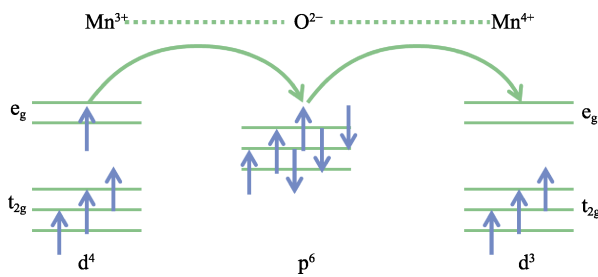
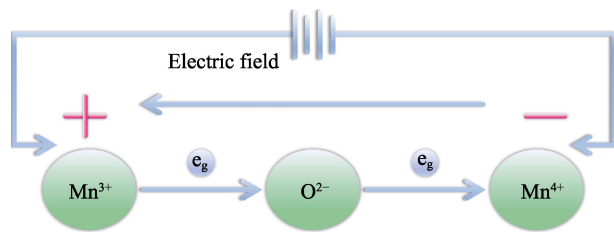
图 5 双交换机制示意图^[23]Fig. 5 Schematic diagram of double exchange mechanism^[23]

图 6 LCKMO 薄膜电致变色机理

Fig. 6 Electrochromic mechanism of LCKMO films

3 结论

通过对 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{K}_{0.05}\text{MnO}_3$ (LCKMO) 钙钛矿陶瓷薄膜电改性前后的电场激励实验研究, 得到以下结论:

1) 本研究提出的针对 PMO 材料的电改性方法, 其原理基于电场激励诱发 PMO 材料内部 Mn 元素产生晶界扩散现象。基于此, 对 LCKMO 保持 2~4 h 的电场激励, 能够改变 LCKMO 薄膜的热致变色性能, 甚至能够使 LCKMO 薄膜的热致变色从“高温高发射, 低温低发射”向“高温低反射, 低温高发射”转变。该电改性方法为调控 PMO 热致变色性能提供了新的可能。

2) 基于 LCKMO 电改性后对温度激励的弱响应, 通过实验证明了 LCKMO 存在电致变色性能。结果表明, 当对 LCKMO 进行电场激励时, 电场通过抑制 LCKMO 内 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的双交换作用, 使得 LCKMO 发射率随电场激励强度增加, 呈现整体均匀上升的趋势。LCKMO 存在电致变色性能, 为实现 PMO 电致变色散热器件解决了第一步难题。

参考文献:

[1] FAN D. Temperature-dependent emissivity property in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films. *Acta Astronautica*, 2016, **121**: 144–152.
 [2] SHIMAZAKI K, TACHIKAWA S, OHNISHI A, *et al.* Radiative and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) in the vicinity of metal-insulator transition temperatures from 173 to 413 K. *International Journal of Thermophysics*, 2001, **22**(5): 1549–1561.
 [3] SHIMAZAKI K, TACHIKAWA S, OHNISHI A, *et al.* Temperature dependence of total hemispherical emittance in perovskite-type

manganese oxides, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *High Temperatures High Pressures*, 2001, **33**(5): 525–532.

- [4] TACHIKAWA S, OHNISHI A, SHIMAKAWA Y, *et al.* Development of a variable emittance radiator based on a perovskite manganese oxide. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2003, **17**(2): 264–268.
 [5] TACHIKAWA S, OHNISHI A, SHIMAZAKI K, *et al.* Development of a Variable Emittance Radiator. 29th International Conference on Environment Systems, 1999: 1–5.
 [6] CHEN C, YU F, XU N, *et al.* Tunable thermal radiation surface based on the K-doped manganite. *Ceramics International*, 2020, **46**(10): 15646–15653.
 [7] FAN D, LI Q, XUAN Y. Emissivity and optical properties of thermochromic material $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$). *International Journal of Thermophysics*, 2011, **32**(10): 2127–2138.
 [8] TACHIKAWA S, SHIMAZAKI K, OHNISHI A, *et al.* Smart radiation device based on a perovskite manganese oxide. *European Space Agency-Publications-ESA SP*, 2003, **540**: 41–48.
 [9] CHEN Q P, YANG J J, ZHAO Y G, *et al.* Electric-field control of phase separation and memory effect in $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ heterostructures. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(17): 172507.
 [10] JEEN H, BISWAS A. Electric field driven dynamic percolation in electronically phase separated $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films. *Physical Review B*, 2013, **88**(2): 024415.
 [11] HA S D, AVDOGDU G H, RAMANATHAN S. Examination of insulator regime conduction mechanisms in epitaxial and polycrystalline SmNiO_3 thin films. *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**(9): 094102.
 [12] TANAKA H, ZHANG J, KAWAI T. Giant electric field modulation of double exchange ferromagnetism at room temperature in the perovskite manganite/titanate p-n junction. *Physical Review Letters*, 2001, **88**(2): 027204.
 [13] DU H, LIN X, XU Z, *et al.* Electric double-layer transistors: a review of recent progress. *Journal of Materials Science*, 2015, **50**(17): 5641–5673.
 [14] LI C I, LIN J C, LIU H J, *et al.* Van der Waal epitaxy of flexible and transparent VO_2 film on muscovite. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**(11): 3914–3919.
 [15] MA C H, LIN J C, LIU H J, *et al.* Van der Waals epitaxy of functional MoO_2 film on mica for flexible electronics. *Applied Physics Letters*, 2016, **108**(25): 253104.
 [16] BITLA Y, CHEN C, LEE H C, *et al.* Oxide heteroepitaxy for flexible optoelectronics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(47): 32401–32407.
 [17] WU P C, CHEN P F, DO T H, *et al.* Heteroepitaxy of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{muscovite}$: a new perspective for flexible spintronics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(49): 33794–33801.
 [18] AMRILLAH T, BITLA Y, SHIN K, *et al.* Flexible multiferroic bulk heterojunction with giant magnetoelectric coupling via van der Waals epitaxy. *ACS Nano*, 2017, **11**(6): 6122–6130.
 [19] JIA C, ZHAO X, LAI Y H, *et al.* Highly flexible, robust, stable and high efficiency perovskite solar cells enabled by Van der Waals epitaxy on mica substrate. *Nano Energy*, 2019, **60**: 476–484.
 [20] ASANUMA S, XIANG P H, YAMADA H, *et al.* Tuning of the metal-insulator transition in electrolyte-gated NdNiO_3 thin films. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(14): 1039.
 [21] HA S D, VETTER U, JIAN S, *et al.* Electrostatic gating of metallic and insulating phases in SmNiO_3 ultrathin films. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(18): 729.
 [22] MALZBENDER J, BATFALSKY P, VABEN R, *et al.* Component interactions after long-term operation of an SOFC stack with LSM cathode. *Journal of Power Sources*, 2012, **201**: 196–203.
 [23] ZENER C. Interaction between the d shells in the transition metals. *Physical Review*, 1951, **81**(3): 440–444.
 [24] ZHAO Y, FAN D, LI Q. Deformable manganite perovskite-based resonator with adaptively modulating infrared radiation. *Applied Materials Today*, 2020, **21**: 100808.