

การทบทวนสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นหน้าต่างอัจฉริยะ

A Review on Electrochromic Property of WO_3 Films for Smart Window Application

กมล เอี่ยมพนากิจ*

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของบทความวิชาการนี้ คือ การกล่าวถึงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ (WO_3) สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นหน้าต่างอัจฉริยะ วัสดุอิเล็กทรอนิกส์สามารถเปลี่ยนสภาวะกลับไปกลับมาระหว่างโปร่งแสงและแสงทึบผ่านได้น้อยด้วยการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่วัสดุ ในจำนวนวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ นั้น ฟิล์มบางทังสเตนไตรออกไซด์ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเนื่องจากให้ลักษณะสมบัติทางแสงที่ดีโดยใช้พลังงานไฟฟ้าที่ต่ำ มีประสิทธิภาพในการเกิดสีสูงโดยเปลี่ยนกลับไปกลับมาระหว่างสภาวะโปร่งแสงกับเกิดสีได้ดี มีความเสถียรสูง ใช้เวลาการตอบสนองที่สั้น บรรจุไอออนได้ในปริมาณสูง และให้ความสบายตาต่อผู้ที่มองเห็น ปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์นั้นเกิดจากการแทรกตัวของปฏิกิริยาป้อนเข้าหรือถ่ายออกของทั้งประจุบวกและอิเล็กตรอนในชั้นฟิล์มของหน้าต่างอัจฉริยะ ซึ่งการใช้หน้าต่างอัจฉริยะในตัวอาคารสามารถทำให้ลดการใช้พลังงานไฟฟ้าลงได้เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้กระจกหน้าต่างทั่วไป กลไกของการเกิดปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์จึงเป็นส่วนหนึ่งของการพัฒนาและเติบโตทางด้านเทคโนโลยีทั้งในด้านฟิสิกส์ เคมี วัสดุศาสตร์ และวิศวกรรมศาสตร์ ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่เกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ที่ทำให้เกิดกลไกการเกิดสีและการกลับมาใสของวัสดุ

คำสำคัญ : อิเล็กทรอนิกส์ ทังสเตนไตรออกไซด์ หน้าต่างอัจฉริยะ

Abstract

The purpose of this academic paper was to mention electrochromic property of tungsten trioxide (WO_3) films for smart window application. This electrochromic material is able to switch between an optically transparent and an optically dense state by the application of an electrical voltage. Among several electrochromic

materials, WO_3 thin films have attracted much attention due to their superior characteristic of low power consumption, high coloration efficiency, good reversibility, high stability, short response time, high capacity for inserted ions, and low stress for viewer's eyes. The electrochromic effect occurs in the intercalated thin films of the smart window via dual injection (cathodic) or ejection (anodic) of positive ions and electrons. Using smart windows in buildings can significantly reduce energy use compared to convention double-glazed windows. Electrochromism is one of the growing technologies in which physics, chemistry, materials science, and engineering are greatly involved in revealing the in-depth mechanism of coloring and bleaching.

Keywords: electrochromic, tungsten trioxide, smart window

1. บทนำ

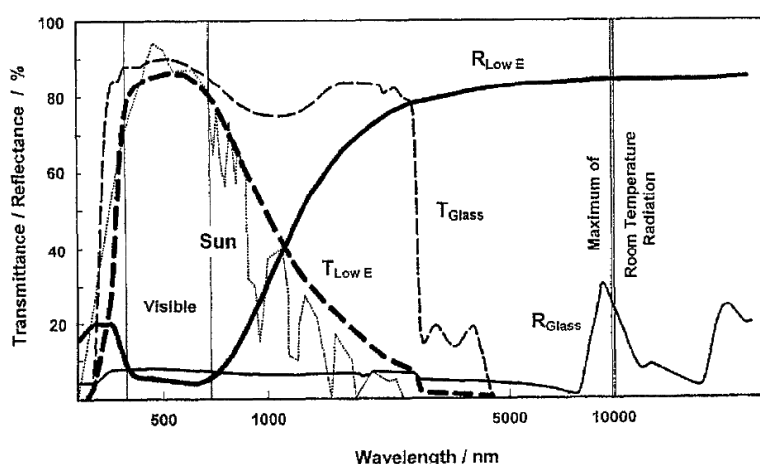
จากสภาวะโลกร้อนที่เกิดขึ้นนั้นส่งผลกระทบต่อสภาพความเป็นอยู่ของมนุษย์เราเป็นอย่างมาก ทำให้เกิดความต้องการที่เพิ่มขึ้นของการใช้พลังงานไฟฟ้าสำหรับเครื่องปรับอากาศในอาคาร บ้านเรือน และลิ้นปี่ลิ้งน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องปรับอากาศในรถยนต์ และยังในปัจจุบันนั้นได้มีการออกแบบตึกและอาคารต่างๆ หรือแม้แต่รถยนต์ ให้มีหน้าต่างและหลังคาโปร่งแสงมากขึ้นเพื่อใช้แสงจากภายนอกและทำให้มองเห็นทัศนียภาพภายนอกด้วยการใช้กระจกใส ข้อดีของกระจกใสคือน้ำหนักเบากว่าผนังคอนกรีต สามารถติดตั้งได้ง่าย รวดเร็ว และราคาไม่แพง แต่จากสมบัติทั่วไปของกระจกที่มีส่วนประกอบหลักเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) โดยจะยอมให้แสงช่วงตามองเห็น (visible) และรังสีอินฟราเรด (infrared) ส่งผ่านได้ ส่วนรังสีอัลตราไวโอเลต (ultraviolet) จะถูกดูดกลืนไว้ ความร้อนจากรังสีอินฟราเรดจะทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานไฟฟ้าให้แก่เครื่องปรับอากาศภายในอาคารเพิ่มขึ้น และต้องมีการติดตั้งผ้าม่านหรือมู่ลี่เพื่อคอยบังแสงที่ส่งผ่านเข้ามามากเกินไปในช่วงเวลาทำให้บัง

ทัศนียภาพการมองเห็นภายนอกลง ทั้งนี้คลื่นความร้อนก็ยังผ่านเข้ามาภายในตัวอาคารได้อยู่ดี

ปัจจุบันการป้องกันคลื่นความร้อนที่ผ่านเข้ามาทางกระจกหน้าต่างส่วนใหญ่นั้นจะทำการเคลือบฟิล์มบางหลายชั้นบนกระจกเพื่อให้สามารถสะท้อนคลื่นอินฟราเรด แต่ยอมให้แสงช่วงตามองเห็นส่งผ่านได้ในระดับหนึ่ง กระจกนี้จะประกอบด้วยชั้นฟิล์มโลหะเงินถูกประกบด้วยชั้นไดออกไซด์ทริกซ์หรือโลหะออกไซด์ [1,2] โดยอาศัยสมบัติของโลหะเงินที่เป็นตัวนำที่ดีทำให้สามารถสะท้อนคลื่นความร้อนได้ดี [3] ดังนั้นกระจกประเภทนี้จึงถูกเรียกว่า กระจกที่ทำการปลดปล่อยรังสีต่ำ (low emissivity glass, หรือกระจก low-E) ในรูปที่ 1 แสดงสมบัติทางแสงของชุดฟิล์ม low-E ที่เคลือบลงบนกระจกและสมบัติทางแสงของกระจกที่ไม่มีการเคลือบฟิล์ม [4] จะเห็นได้ว่าค่าการส่งผ่านแสงในช่วงตามองเห็นของกระจก low-E มีค่าสูงใกล้เคียงกับของกระจกที่ไม่มีการเคลือบฟิล์ม และที่ความยาวคลื่นแสงเพิ่มขึ้นค่าการส่งผ่านแสงจะลดลงอย่างรวดเร็วซึ่งค่าการสะท้อนจะเพิ่มสูงขึ้นทำให้สามารถกันคลื่นอินฟราเรดได้ แต่ระบบฟิล์มชนิดนี้จะมีการเสื่อมสภาพได้ง่ายโดยเกิดโลหะออกไซด์ขึ้นเนื่องจากความชื้นภายนอก [5] ในการใช้งานจึงต้องมีการป้องกันความชื้นโดยใช้กระจกสองบาน

ประกบกันให้ระบบฟิล์มอยู่ตรงกลางปิดขอบให้มิดชิดและบรรจุก๊าซเฉื่อยไว้ภายใน กระจก low-E ชนิดนี้สามารถสะท้อนคลื่นความร้อนได้ดีแต่ไม่สามารถควบคุมปริมาณของแสงที่ผ่านเข้ามาได้ ระบบฟิล์มอีกประเภทหนึ่งซึ่งเป็นระบบฟิล์มหลายชั้นเช่นกัน แต่มีลักษณะที่พิเศษกว่าคือสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติทางแสงได้ด้วยการจ่ายไฟฟ้าให้แก่ระบบฟิล์ม โดยสามารถเปลี่ยนจากใสโปร่งแสง

กลายเป็นมัวสีเข้มหรือทึบแสงมากขึ้นและคืนกลับมาใสได้ดั้งเดิม พร้อมทั้งสามารถควบคุมปริมาณแสงที่ส่งผ่านได้ในระดับหนึ่ง กระจกที่ถูกเคลือบฟิล์มนี้ถูกเรียกว่า กระจกอัจฉริยะ (smart glass) หรือหน้าต่างอัจฉริยะ (smart window) และเรียกปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ว่าอิเล็กโตรโครมิก (electrochromic) ระบบฟิล์มนี้จึงเหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานในอาคาร



รูปที่ 1 สมบัติทางแสงของฟิล์มเคลือบที่ให้การปลดปล่อยรังสีต่ำ (low-E) เปรียบเทียบกับกระจกที่ไม่มีการเคลือบฟิล์ม [4]

2. โครงสร้างพื้นฐานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์มีส่วนประกอบหลัก 3 ส่วน ดังนี้

1. ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง สารที่นิยมใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้า ได้แก่ อินเดียมทินออกไซด์ (indium tin oxide; ITO) ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) โดยมีส่วนผสมของอินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) ปริมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก กับทินไดออกไซด์ (SnO_2) ปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ โดย

น้ำหนัก สารนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าโปร่งแสงให้กับระบบอิเล็กทรอนิกส์

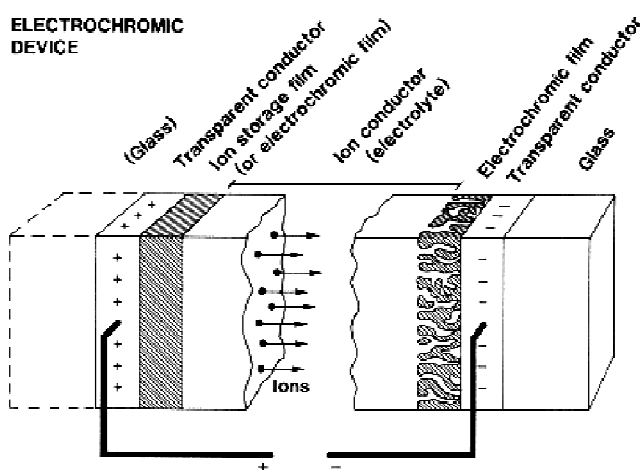
2. วัสดุอิเล็กโตรโครมิก วัสดุนี้มีความสามารถในการเปลี่ยนสีได้เมื่อได้รับสนามไฟฟ้าจากภายนอกโดยเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นหลังการแทรกตัวของโปรตอนและอิเล็กตรอนในชั้นวัสดุที่ใช้ซึ่งมีทั้งชนิดที่เป็นสารอินทรีย์ (organic) [6] ได้แก่ ไวโอลเจน (viologens) พรัสเซียนบลู (prussian blue) แลนทาไนด์ฟิเอซทาโลไซยานิน (lanthanide phthalocyanine) และไพลาโซลีน (pyrazoline) เป็นต้น และชนิดที่เป็น

สารอนินทรีย์ (inorganic) ซึ่งส่วนมากนิยมใช้ออกไซด์ของธาตุโลหะในหมู่ทรานซิชัน [7,8] ได้แก่ โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ (MoO_3) ทังสเดนไดรอกไซด์ (WO_3) ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) เป็นต้น วัสดุที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายที่สุดคือ WO_3 เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเกิดสีสูงโดยใช้พลังงานไฟฟ้าต่ำและให้ความสบายตาต่อผู้ที่มองเห็น

3. สารอิเล็กโตรไลต์ สารนี้เป็นส่วนประกอบที่เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและเป็นทางผ่านของไอออนอยู่ในสถานะของเหลวหรือของแข็ง [8-12] ได้แก่ แทนทาลัมเพนทอกไซด์ (Ta_2O_5) และนิกเกิลออกไซด์

(NiO) เป็นต้น โดยจะต้องมีไอออนบวกแทรกตัวอยู่ในระบบฟิล์ม ไอออนส่วนใหญ่ที่นิยมใช้คือ H^+ , Na^+ , Li^+ หรือ K^+

ส่วนประกอบทั้ง 3 นี้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญแต่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปแบบของระบบฟิล์มให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นดังตัวอย่างแสดงในรูปที่ 2 ชุดฟิล์มอิเล็กโตรโครมิกที่มีการศึกษากันในปัจจุบันมีชั้นอิเล็กโตรไลต์ที่เป็นของแข็ง (solid electrolyte) แสดงในตารางที่ 1 โดยชุดฟิล์มโครงสร้างที่ 1 และ 4 มีจำนวนรอบของการทดสอบในการเกิดสีและกลับมาใสสูงถึง 100,000 รอบ โดยโครงสร้างที่ 1 มีพื้นที่ฟิล์มที่ใช้ทดสอบขนาดใหญ่ถึง 2400 cm^2



รูปที่ 2 โครงสร้างของระบบฟิล์มอิเล็กโตรโครมิก [8]

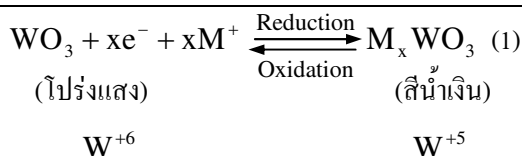
ตารางที่ 1 โครงสร้างของระบบฟิล์มอิเล็กโตรโครมิกทังสเดนไดรอกไซด์แบบที่เป็นชั้นฟิล์มของแข็งทั้งหมด (all solid system)

โครงสร้างชุดฟิล์ม	จำนวนรอบที่ทดสอบ	ขนาด (cm^2)	เอกสารอ้างอิง
1. G ITO WO_3 Ta_2O_5 NiO ITO G	100,000	2400	[9]
2. G P ITO WO_3 Ta_2O_5 IrO_2 ITO	35,000	300	[10]
3. G ITO WO_3 LiAlF ₄ V_2O_5 ITO G	2	25 และ 900	[11]
4. G Al WO_3 Ta_2O_5 IrSnO_2 ITO G	100,000	150	[12]

3. ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกของฟิล์มบาง ทั้งสแตนด์ออลและไฮดรอกไซด์

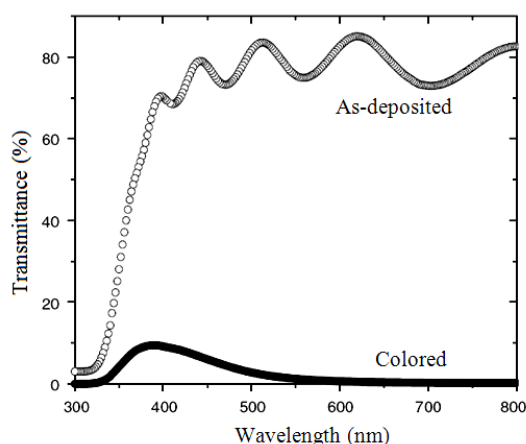
ปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีโดยใช้ไฟฟ้าเป็น
ตัวกระตุ้นสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นหน้าต่าง
อัจฉริยะนั้น ในปัจจุบันเป็นที่ได้รับความสนใจกัน
อย่างมากเนื่องจากมีสมบัติพิเศษ คือ มีค่าการส่งผ่าน
แสงช่วงตามองเห็นประมาณ 50-70% ในสภาวะโปร่ง
แสงหรือจางสี (bleaching) และประมาณ 10-20%
หรือต่ำกว่าในสภาวะเกิดสี (coloring) โดยใช้
แรงดันไฟฟ้าที่ต่ำประมาณ 1-5 โวลต์ ซึ่งหน้าต่าง
อัจฉริยะนี้สามารถคงสภาพในสภาวะการเกิดสี
หลังจากจ่ายกระแสไฟแล้วตัดออกและสามารถ
กลับคืนสู่สภาวะการจางสีได้โดยการกลับขั้วไฟฟ้าที่
จ่ายให้จากเดิมถึงแม้จะทิ้งฟิล์มไว้นาน มีอายุการใช้
งานที่ยาวนาน มีความคมชัด และสามารถใช้งาน
ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง จากสมบัติดังกล่าวฟิล์มบาง
อิเล็กโตรโครมิกจึงสามารถนำมาใช้เป็นหน้าต่าง
สำหรับอุปกรณ์ต่างๆ ได้แก่ กระจกสำหรับอาคาร
บ้านเรือน และรถยนต์ เป็นต้น

ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกเกิดขึ้นได้เมื่อมี
การจ่ายสนามไฟฟ้า (ให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า) ส่งผล
ให้มีการแทรกตัวของไอออนบวก (M^+) และ
อิเล็กตรอน (e^-) ภายในโครงสร้างของชั้นฟิล์มอิเล็ก-
โตรโครมิกซึ่งเรียกว่าการเกิดดับเบิลอินเจกชัน
(double injection) โดยมีไอออนบวกเป็นโลหะ
อัลคาไลด์หรือธาตุในหมู่ 1 ได้แก่ H^+ , Na^+ , Li^+ และ
 K^+ เป็นต้น เคลื่อนที่เข้าหาขั้วแคโทด และ e^- เคลื่อนที่
เข้าหาขั้วแอโนด เมื่อมีการจ่ายสนามไฟฟ้าให้กับ
ระบบฟิล์มอิเล็กโตรโครมิกจะส่งผลทำให้เกิด
ปฏิกิริยาเคมีขึ้น โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงของเลข
ออกซิเดชันดังแสดงในสมการที่ (1)



เมื่อ M^+ คือโปรตอน ได้แก่ H^+ , Na^+ , Li^+ หรือ
 K^+ เป็นต้น

การที่เลขออกซิเดชันของ W เปลี่ยนจาก +6
เป็น +5 นั้น เรียกว่า การเกิดทั้งสแตนด์บรอนซ์
(tungsten bronze; M_xWO_3) ทำให้ฟิล์มเปลี่ยนสภาวะ
จากใสโปร่งแสงเป็นสีน้ำเงินซึ่งทึบแสงมากขึ้น ฟิล์ม
ในสภาวะนี้จะนำไฟฟ้าได้ดี สมบัติทางแสงของชั้น
ฟิล์มอิเล็กโตรโครมิกแสดงดังรูปที่ 3 ความสามารถ
ของการเปลี่ยนสีนี้จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการ
เกิดปฏิกิริยาของชั้นฟิล์ม ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสมบัติของ
ชั้นฟิล์ม WO_3 ที่เตรียมได้



รูปที่ 3 เปรอเซ็นต์การส่งผ่านแสงของชุด Glass/ITO/
 WO_3 หลังทดสอบการเปลี่ยนสีในสารละลาย
HCl ความเข้มข้น 0.05 M ด้วยการจ่ายแรงดัน
ไฟฟ้าในช่วง -2.0 ถึง +1.5 V [13]

ในการเปลี่ยนสีของฟิล์ม WO_3 นั้น ฟิล์มที่มี
โครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous) หรือผลึก

ขนาดนาโนเมตร (nano-crystallite) มีขนาดประมาณ 30-50 nm จะสามารถเปลี่ยนสีได้ดีกว่าฟิล์มที่มีโครงสร้างเป็นผลึก (crystal structure) ที่มีขนาดใหญ่ประมาณ 60-100 nm [14] เนื่องจากลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมที่ไม่เป็นระเบียบจะทำให้เกิดความบกพร่องของโครงสร้าง (defect structure) หรือลักษณะของผลึกขนาดเล็กทำให้ไอออนสามารถถูกจับและเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้นในโครงสร้างของชั้นฟิล์มอิเล็กโตรโครมิก

โดยทั่วไปฟิล์มทั้งสแตนด์ตรอนไอซ์จะมีความช่องว่างพลังงาน (energy gap; E_g) ประมาณ 3.0-3.25 eV [13,15,16] ซึ่งขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้าง โดยค่า E_g ของฟิล์มโครงสร้างอสัณฐานจะมีค่าสูงกว่าโครงสร้างผลึก [16] คลื่นแสงที่มีพลังงานต่ำกว่าค่า E_g นี้จะสามารถส่งผ่านไปได้ การจ่ายแรงดันไฟฟ้าให้กับชุดฟิล์มอิเล็กโตรโครมิกจะส่งผลให้ฟิล์มทั้งสแตนด์ตรอนไอซ์เปลี่ยนจากฉนวนไฟฟ้ากลายเป็นตัวนำไฟฟ้าซึ่งการที่อิเล็กตรอนและไอออนบวกแทรกตัวเข้ามาในชั้นฟิล์มจะทำให้เกิดการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงความยาวคลื่น [6] ทำให้มองเห็นเป็นสีน้ำเงินเกิดขึ้นบนฟิล์ม ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสีของฟิล์มอิเล็กโตรโครมิกนั้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างซึ่งในปัจจุบันได้มีการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคต่างๆ มากมายเพื่อให้ได้คุณภาพของฟิล์มที่ดีชัดเจน [17] อะโนดิกออกซิเดชัน [18] และการระเหยสาร [11,15,16,19] สเป็คเตอรिंग [13,14,20] วิธีการเตรียมฟิล์มที่ต่างกันก็จะมีเงื่อนไขของตัวแปรที่ส่งผลต่อสมบัติของฟิล์มแตกต่างกันออกไป แต่อย่างไรก็ตามความสามารถของการเกิดปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกนี้จะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลักๆ ดังนี้

1. โครงสร้างและขนาดเกรนของฟิล์ม [14,16,19]

2. ปริมาณไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยา [20,21]
3. แรงดันไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่ชุดฟิล์ม [12]
4. ความหนาของฟิล์ม [22]
5. ความพรุนของฟิล์ม [18,20]

4. บทสรุป

ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกของฟิล์มบางทั้งสแตนด์ตรอนไอซ์นั้นเกิดขึ้นได้ด้วยการจ่ายแรงดันไฟฟ้าที่ต่ำเพียงชั่วขณะหนึ่งซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของชั้นทั้งสแตนด์ตรอนไอซ์ทำให้เลขออกซิเดชันของทั้งสแตนด์ตรอนเปลี่ยนจาก +6 เป็น +5 ส่งผลให้เกิดการดูดกลืนคลื่นแสงบางช่วงซึ่งเกิดจากการแทรกตัวของอิเล็กตรอนและไอออนบวกในชั้นฟิล์มโดยสามารถเปลี่ยนกลับมาใสใหม่ได้ด้วยการจ่ายแรงดันไฟฟ้าในทิศตรงกันข้าม กระบวนการต่างที่เคลือบชุดฟิล์มอิเล็กโตรโครมิกจึงถูกเรียกว่าหน้าต่างอัจฉริยะซึ่งนักวิทยาศาสตร์ได้มีการพัฒนาโครงสร้างของชุดฟิล์มให้มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมและอุณหภูมิสูงพร้อมทั้งมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน ดังนั้นในการประยุกต์ใช้งานสมบัติอิเล็กโตรโครมิกของฟิล์มบางทั้งสแตนด์ตรอนไอซ์นั้นจึงเหมาะสมสำหรับกระจกอาคารและรถยนต์ในอนาคต

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Szczyrbowski, J., Brauer, G., Ruske, M., Schilling, H. and Zmelty A., 1999, New Low Emissivity Coating Based on TwinMag[®] Sputtered TiO₂ and Si₃N₄ Layers, Thin Solid Films 351: 254-259.
- [2] Kloppel, A., Kriegseis, W., Mayer, B.K., Scharmann, A., Daube, C., Stollenwerk, J. and Trube, J., 2000, Dependence of The Electrical

- and Optical Behaviour of ITO-Silver-ITO Multilayers on The Silver Properties, Thin Solid Films 365: 139-146.
- [3] Valkonen, E., Karlsson, B. and Ribbing, C-G., 1984, Solar Optical Properties of Thin Films of Cu, Ag, Au, Cr, Fe, Co, Ni and Al, Solar Energy 33: 211-222.
- [4] Schaefer, C., Bräuer, G. and Szczyrbowski, J., 1997, Low Emissivity Coatings on Architectural Glass, Sur. Coat. Technol. 93: 37-45.
- [5] Ando, E. and Miyazaki, M., 1999, Moisture Degradation Mechanism of Silver-Base Low-Emissivity Coatings, Thin Solid Films 351: 308-312.
- [6] Somani, P. and Radhakrishnan, S., 2002, Electrochromic Materials and Devices: Present and Future, Mater. Chem. Phys. 77: 117-133.
- [7] Deb, S.K., 1995, Reminiscences on the Discovery of Electrochromic Phenomena in Transition Metal Oxide, Solar Energy Mater. Solar Cells 39: 191-201.
- [8] Granqvist, C.G., Azens, A., Hjelm, A., Kullman, L., Niklasson, G.A., Ronnow, D., Mattsson, M.S., Veszelei, M. and Vaivars, G., 1998, Recent Advances in Electrochromics for Smart Windows Application, Solar Energy 63: 199-216.
- [9] Nagai, J., McMeeking, G.D and Saitoh, Y., 1999, Durability of Electrochromic Glazing, Solar Energy Mater. Solar Cells 56: 309-319.
- [10] O'Brien, N.A., Gordon, J., Mathew, H. and Hichwa, B.P., 1999, Electrochromic Coatings- Applications and Manufacturing Issues, Thin Solid Films 345: 312-318.
- [11] Daneo, A., Macrelli, G., Polato, P. and Poli, E., 1999, Photometric Characterization of an All Solid State Inorganic Electrochromic Large Area Device, Solar Energy Mater. Solar Cells 56: 237-248.
- [12] Niwa, T. and Takai, O., 2010, All-Solid-State Reflectance-Type Electrochromic Devices Using Iridium Tin Oxide Film as Counter Electrode, Thin Solid Films 518: 5340-5344.
- [13] Subrahmanyam, A. and Karuppasamy, A., 2007, Optical and Electrochromic Properties of Oxygen Sputtered Tungsten Oxide (WO_3) Thin Films, Solar Energy Mater. Solar Cells 91: 266-274.
- [14] Yang, T.-S., Lin, Z.-R. and Wong, M.-S., 2005, Structures and Electrochromic Properties of Tungsten Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering, Appl. Sur. Sci. 252: 2029-2037.
- [15] Sivakumar, R., Gopalakrishnan, R., Jayachandran, M. and Sanjeeviraja, C., 2007, Preparation and Characterization of Electron Beam Evaporated WO_3 Thin Films, Opt. Mater. 29: 679-687.
- [16] Miyake, K., Kaneko, H., Sano, M. and Suedomi, N., 1984, Physical and Electrochromic Properties of the Amorphous and Crystalline Tungsten Oxide Thick Films Prepared Under Reducing Atmosphere, J. Appl. Phys. 55: 2747-2753.

- [17] Livage, J. and Ganguli, D., 2001, Sol-Gel Electrochromic Coatings and Devices: A Review, *Solar Energy Mater Solar Cells* 68: 365-381.
- [18] Zhang, J., Wang, X.L., Xia, X.H., Gu, C.D., Zhao, Z.J. and Tu, J.P., 2010, Enhanced Electrochromic Performance of Macroporous WO_3 Films Formed by Anodic Oxidation of DC-Sputtered Tungsten Layers, *Electro. Acta* 55: 6953-6958.
- [19] Antonaia, A. Polichetti, T., Addonizio, M.L., Aprea, S., Minarini, C. and Rubino, A., 1999, Structural and Optical Characterization of Amorphous and Crystalline Evaporated WO_3 Layers, *Thin Solid Films* 354: 73-81.
- [20] Baloukas, B., Lamarre, J.-M. and Martinu, L., 2011, Electrochromic Interference Filters Fabricated from Dense and Porous Tungsten Oxide Films, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 95: 807-815.
- [21] Ho, K.-C., 1999, The Influence of Charge Capacity Ratio on the Performance of a Complementary Electrochromic System, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 56: 217-280.
- [22] Patil, P.S., Patil, P.R., Kamble, S.S. and Pawar, S.H., 2000, Thickness-Dependent Electrochromic Properties of Solution Thermolyzed Tungsten Oxide Thin Films, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 60: 143-153.