

CuInS₂ 薄膜太阳能电池*

周少雄[†] 方玲

(钢铁研究总院 北京 100081)

摘要 近年来,CuInS₂作为太阳能电池光吸收材料,由于其优异的综合特征已经引起人们的广泛关注.文章介绍了CuInS₂太阳能电池的发展历史和研究现状,综述了有关CuInS₂材料结构与特性、制备方法和反应动力学、元素掺杂和后处理工艺对电池性能的影响以及窗口材料等方面的研究成果,评述了CuInS₂太阳能电池的产业化进展及基于电沉积-硫化方法制备CuInS₂薄膜太阳能电池的低成本产业化技术,展望了CuInS₂太阳能电池的发展前景.

关键词 太阳能电池,光伏,CuInS₂薄膜

Solar cells based on CuInS₂ thin film

ZHOU Shao-Xiong[†] FANG Ling

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract Over recent years CuInS₂(CIS) has emerged as a promising absorber material for solar cells. The historical development and current status of cells based on CIS thin film are reviewed. The microstructure and material properties, preparation techniques, reaction kinetics, the influence of incorporating additional elements and post-growth treatments, and the buffer layers of CIS are described. A brief description of industrial CIS solar cells and the low-cost technology employing electro-deposition and sulfurization to prepare the thin film is also given. The future of these solar cells is assessed.

Keywords solar cell, photovoltaic, CuInS₂, thin Film

1 引言

太阳能是人类取之不尽用之不竭的清洁可再生能源.在太阳能的有效利用中,光伏发电是近些年来发展最快、最具活力的研究领域.目前,在大规模应用和工业生产中,晶体硅太阳能电池占据主导地位,但由于受晶体硅材料价格及相应繁琐的电池工艺影响,其生产成本居高不下.因此,人们将目光投向低成本、高稳定性的CuInS₂(CIS)薄膜太阳能电池.

CuInS₂材料的性质、制备方法以及电池结构与目前得以广泛研究的黄铜矿结构的CuInSe₂光吸收材料相似,均具有吸收系数高、本征缺陷自掺杂、易于选择窗口材料、结构缺陷电中性等特点.但又具有其独特的特性^[1].CuInS₂材料的禁带宽度接近太阳能电池材料所需的最佳禁带宽度值,因此不需要添加其他元素来调整其禁带宽度,从而简化了生产过

程,提高了生产的稳定性.目前的主要问题是如何促进CuInS₂太阳能电池产业化进程,并在此基础上提高电池的光电转换效率和降低电池的生产成本.另外,薄膜的生长机理和缺陷形成机制及其对电池光电转换效率的影响等理论方面的研究还有待深入.

2 CuInS₂ 电池的研究状况

2.1 CuInS₂ 材料的微观结构与特性

CuInS₂是重要的I B - III A - VI A族化合物半导体材料,为直接带隙半导体材料,禁带宽度为1.55eV,且禁带宽度对温度的变化不敏感,非常适合作为太阳能电池的光吸收材料. CuInS₂材料的吸

* 国家高技术研究发展计划(批准号2006HH03Z237)资助项目
2007-05-21收到

[†] 通讯联系人. Email: sxzhou@atmcn.com

收系数高达 10^5 cm^{-1} 数量级,以其作为太阳能电池的光吸收层,厚度仅需 1—2 μm 。在室温下,CuInS₂的晶体结构为黄铜矿结构,这种结构可以看作是由两个面心立方晶格套构而成。一个为阴离子 S 组成的面心立方晶格,另一个为阳离子(Cu,In)对称分布的面心立方晶格。CuInS₂的晶体结构属正方晶系,晶格常数 $a = 0.5545 \text{ nm}$, $c = 1.1084 \text{ nm}$,其 c/a 随着材料制备工艺的不同会有少许变化^[21]。当 CuInS₂ 化合物成分偏离化学剂量比时就会产生点缺陷,I—III—VI族化合物的本征点缺陷如空位、间隙和位错的种类达 12 种^[3],这些点缺陷会在禁带中产生新能级,因此,CuInS₂ 具有本征缺陷自掺杂特性,不需要其他元素的掺杂,仅通过调整自身元素的成分就可以获得不同的导电类型。另外,CuInS₂ 允许成分偏离化学计量比范围较宽,即使严重偏离化学剂量比依然具有黄铜矿结构以及相似的物理及化学特性。由于 CuInS₂ 半导体材料不必借助外加杂质,因此其抗干扰、抗辐射性能稳定,制成的光伏器件的使用寿命长,并且适于空间应用。

2.2 CuInS₂ 电池的发展历程

20 世纪 70 年代人们开始关注 CuInS₂ 作为太阳能电池吸收材料的研究。1974 年,美国贝尔实验室最早采用 CuInS₂ 作为太阳能电池吸收材料制备 CIS/CdS 电池。1977 年,Wagner^[4]等也成功地制备了 p-CuInS₂/n-CdS 结构的电池。1984 年,Hodes^[5]等采用电镀合金预制薄膜,然后用 H₂S 硫化方法制备 CIS 薄膜。1992 年,Walter^[6]等采用共蒸发方法制备 CuIn(Se,S)₂/CdS 电池,其光电转换效率达到 10%。图 1 显示了 CIS 薄膜太阳能电池光电转换效率的发展,目前实验室水平达到 12.5%。

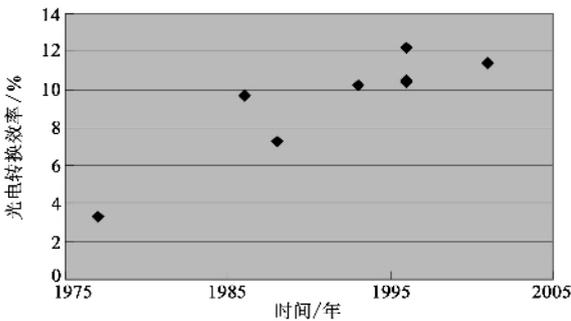


图 1 CuInS₂ 电池转换效率的发展趋势

2.3 CuInS₂ 薄膜制备方法

制备 CuInS₂ 薄膜的方法有硫化法^[7]、真空多元共蒸发法、喷雾热解法^[8]、电沉积法^[9,10]、雾化化学

气相沉积法^[11]、射频溅射法^[12]、有机金属化学气相沉积法^[13]、离子层气相反应法^[14]等。其中电沉积方法制备 CuInS₂ 薄膜时,由于三元共沉积容易析出杂质,很难形成单一 CuInS₂ 黄铜矿相^[15]。另一种较为新颖的方法是真空制备 CuInS₂ 薄膜两步法^[16]: 第一步采用化学沉积方法合成预制薄膜(包括采用 In₂(SO₄)₃ 和 Na₂S₂O₃ 水溶液制备 InS 薄膜,采用 CuSO₄ 和 Na₂S₂O₃ 水溶液制备 Cu_xS 薄膜);第二步是将 InS/Cu_xS 薄膜在 300℃ 保温 30min,形成接近化学计量比的 CuInS₂ 薄膜。

目前研究较多的主要是多元真空共蒸发方法和硫化法。多元真空共蒸发法就是采用 Cu,In,S 三种元素材料共同蒸发沉积到特定温度的衬底上硫化形成 CuInS₂ 薄膜的过程。其优点是材料沉积和薄膜的形成可以一步完成,但是在制备过程中很难控制各个元素的蒸发速率和保持衬底温度的稳定。目前,可以工业化生产的主要是硫化法,即在 H₂S 或 S 的气氛中对预制薄膜进行硫化,其中预制薄膜可以是 Cu-In 二元合金薄膜、Cu-In-O 三元相薄膜或 Cu-In-S 三元相薄膜。研究较成熟的方法是采用 H₂S 气体进行硫化^[17],但由于 H₂S 的使用不符合环保要求,近年来人们开始重视采用硫蒸气的硫化方法。

2.4 CuInS₂ 薄膜生长机理

除 CuInS₂ 材料成分偏差容易引发施主或受主能级外,Onishi^[18]等的实验表明,CuInSe₂ 晶体结构畸变也可能引发施主或受主深能级,如形成能级为 0.83—1.24eV 深复合中心。CuInS₂ 化合物中存在的大量本征缺陷和深复合中心是影响 CuInS₂ 电池光电性能的主要因素。而 CuInS₂ 薄膜的生长机理和缺陷形成机制又与制备工艺方法密切相关。因此,选择适当的制备方法并有效地控制和减少缺陷的形成是制备高效率 CuInS₂ 电池的关键。光致发光谱^[19]、X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱是常用的检测 CuInSe₂ 薄膜光学特性和结构的分析测试方法。对 Cu-In 合金的硫化反应过程的测试表明,CuInS₂ 的形成动力学与 CuInSe₂ 不同。CuInSe₂ 的形成过程一般是先形成 Cu-Se 和 In-Se 的二元相,然后由 Cu-Se 和 In-Se 的二元相化合生成 CuInSe₂。因此,CuInSe₂ 的形成主要受二元相硫化反应速度的限制;而 CuInS₂ 的形成过程是 Cu-In 合金相与 S 直接化合生成三元相的过程,CuInS₂ 的形成主要是受到各元素扩散速度的限制,因此可以通过提高反应温度来促进 CuInS₂ 化合反应的进行^[20]。

2.5 掺杂对 CuInS_2 薄膜性能的影响

元素掺杂可以在一定程度上改变 CuInS_2 材料的能带宽度. 如 Raben^[21] 等采用 Sn 元素掺杂制备了 n 型半导体 CuInS_2 薄膜, 薄膜材料的能带宽度在 1.45—1.49 eV 之间. Zribi^[22] 等报道了 Sn 掺杂的 CuInS_2 薄膜的能带宽度可以在 1.42—1.50 eV 之间调节. 据 Chavhan^[23] 报道, 适当地进行 Se 掺杂, 可以在 1.07—1.44 eV 之间调整 CuInS_2 材料能带宽度的变化. 1998 年, Ohashi^[24] 等人采用 Se 元素掺杂制备 $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 电池的转换效率达到 8.1%. Peza-Tapia^[25] 等报道, 在 p 型贫铜 CuInS_2 薄膜中掺杂 Na, 可以将材料的能带宽度从 1.4 eV 提高到 1.45 eV; John 等^[26] 的实验也表明, Na 的少量掺杂可以提高贫铜 CuInS_2 薄膜的结晶性和光电特性. 尽管有许多元素掺杂对 CuInS_2 薄膜性能影响方面的研究报告, 但由于 CuInS_2 的能带宽度已经接近最佳太阳能电池材料所需的禁带宽度, 因此通过元素掺杂来提高 CuInS_2 电池光电性能的空间不大. 另外, 引入掺杂元素将增加相应的工艺环节, 从而增加薄膜中的缺陷形成几率. 目前还没有看到由于元素掺杂而显著提高 CuInS_2 薄膜太阳能电池性能的报道.

2.6 CuInS_2 薄膜后处理工艺

为提高 CuInS_2 薄膜电池的性能, 一般在 CuInS_2 薄膜制备后采用相应的后处理工艺来改善薄膜的结晶完整性和电池的性能. CuInS_2 薄膜的后处理工艺主要是退火和清洗工艺. 一般认为, 采用退火处理或在 H_2S 气氛下的热处理, 可以改善 CuInS_2 薄膜的性能, 提高薄膜的导电性^[27, 28]. 另外, 在 Cu-In 合金薄膜硫化过程中, 薄膜体内可快速生成 CuInS_2 相, 但在薄膜表面会有 Cu_{2-x}S 二元相生成^[29], 一般采用氰化钾(KCN)溶液对薄膜进行清洗除去 Cu_{2-x}S 多余相. 近年来, 也有采用电化学刻蚀方法代替 KCN 清洗方法的报道^[30, 31]. 采用 KCN 清洗方式虽然可以通过相应的 KCN 溶液回收和处理过程完全避免 KCN 直接排入环境, 但采用电化学刻蚀方法不使用对环境有害的化学物质, 因此被认为是更加环保的解决方案. Wilhelm^[32] 等采用电化学刻蚀 Cu_{2-x}S 方法制备的 CuInS_2 薄膜电池的转换效率已经达到 8%. 可见采用电化学刻蚀 Cu_{2-x}S 方法值得深入研究和倡导.

2.7 CuInS_2 薄膜电池的窗口材料

窗口层是太阳能电池的重要组成部分, 它与 CuInS_2 吸收层的晶格匹配程度是影响电池效率的重要因素之一. CdS 是应用最广泛的窗口层材料, 但对人体有害, 而且本身带隙又偏窄, 因此逐步被其他材料替代. 1994 年, Subbaramaiah^[33] 等采用 $\text{CdZnS}:\text{In}$ 作为窗口材料, 成功地制备了 p-CuIn($\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$)₂/n-CdZnS:In 结构的电池. 但不使用有害的重金属镉一直是绿色制造的目标, 人们想到了 In_2S_3 材料, 并采用喷射热解方法制备 In_2S_3 薄膜作为 CuInS_2 电池的窗口材料. John^[34] 等成功地制备了结构为 $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ 的电池, 电池的转换效率达到 9.5%. 由于 ZnO 的禁带宽度为 3.2 eV, 短波的透过率高, 以 ZnO 作为窗口材料可使更多的光入射到吸收层, 增加光生载流子数目. 但是用 ZnO 作为窗口材料直接与 CuInS_2 层构成异质结晶格匹配不理想, 这是因为它们的禁带宽度相差太大, 导致异质结界面失配, 由此带来的缺陷态较多, 制约着光电转化率. 在 $\text{CuInS}_2/\text{ZnO}$ 之间增加一层很薄的缓冲层可以解决这一问题. 如出现了 $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ ^[35] 结构、 $\text{Zn}(\text{S}, \text{O})/\text{ZnS}/\text{CuInS}_2$ ^[36] 结构和 $\text{ZnO}/\text{p-CuI}/\text{n-CuInS}_2$ ^[37] 结构的异质结电池. 近来也有探索采用导电聚合物作为 CuInS_2 电池窗口材料的报道^[38], 但还处在探索阶段, 电池的光电性能和稳定性还有待验证.

3 产业化情况

德国 Hahn - Meitner 学院和 SULFURCELL 公司采用溅射硫化方法^[39], 在玻璃衬底材料上溅射沉积 Mo 薄膜作为电池的背电极, 采用溅射方法制备 Cu 薄膜和 In 薄膜预制层, 然后采用 H_2S 作为硫源进行硫化反应, 形成 CuInS_2 薄膜. 采用该方法生产的面积为 17.1cm^2 的 CuInS_2 太阳能电池, 其光电转换效率达到 9.3%, 并且已经在德国建成组件面积为 $120 \times 60\text{cm}$ 的 1MW 的生产示范线^[1]. 由于很多工艺环节采用了真空方法, 因此采用该技术制备 CIS 薄膜太阳能电池的总成本很难降低, 这也正是目前已产业化的 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜太阳能电池成本高于晶体硅太阳能电池成本的主要原因.

我国安泰科技股份有限公司和德国 Odersun 公司合作, 在条带衬底上制备轻质柔性 CuInS_2 薄膜太阳能电池带卷. 其条带衬底为金属带, 可以选用铜带或不锈钢等材料. 以非真空环境下的电化学和化学

技术为主,在金属基带上先后沉积 Cu 和 In 薄膜,并通过硫化处理等工序形成 CuInS_2 化合物半导体吸收层^[40],采用喷涂方法制备 CuI 薄膜作为缓冲层,最后通过磁控溅射沉积 ZnO 窗口层和透明电极.以此工艺制备的薄膜太阳能电池带卷如图 2 所示,电池的光电转换效率达到 9.2%,并且于 2007 年 4 月在德国建成了 5MW 的示范生产线.此技术的突出优点是工艺简单,生产成本与真空制备方法相比可大幅降低,由于采用卷对卷连续化生产技术,生产效率高,工艺稳定性好,适合规模生产.在太阳能电池带卷上连续截取所需长度条带,采用并联压接和高分子材料封装方式,构成特定功率的组件^[41],如图 3 所示.其突出优点在于,组件的面积几乎不受限制,组件的质量轻、柔软,适用性强,并且适合高度自动化生产.



图 2 CuInS_2 柔性薄膜太阳能电池带卷

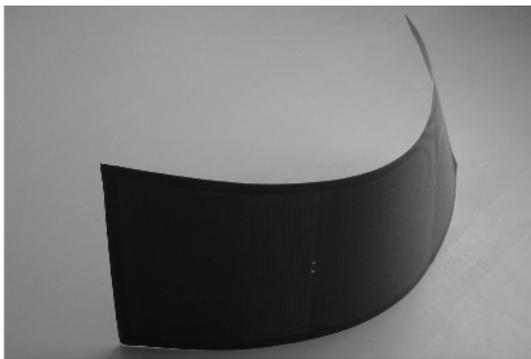


图 3 CuInS_2 柔性薄膜太阳能电池组件

4 今后的展望

经过 30 多年的研究, CuInS_2 化合物半导体太阳能电池已经走向产业化阶段. CuInS_2 材料的成分和光电特性对工艺过程敏感,这是影响 CuInS_2 薄膜太

阳能电池成品率问题的主要因素,也是制约其产业化发展的主要问题.而采用连续化非真空生产工艺,在较窄的条带衬底上制备 CuInS_2 薄膜太阳能电池,不但降低了设备投入成本,而且有效地避免大面积制备工艺带来的材料成分均匀性问题.从而解决了规模化生产稳定性这一关键问题.另外,采用条带拼接的方法实现了对电池组件大面积以及特定尺寸规格的要求,满足了多领域的商业化应用需求.因此该方法生产的 CuInS_2 太阳能电池有望成为光伏产业中新的生力军.目前,生产、研发工作集中在改进衬底材料和封装材料上,以便进一步提高电池性能和降低成本.产品开发工作以建筑材料一体化设计以及太阳能电池电子器件一体化设计为主.另外, CuInS_2 电池的光电转换效率与其理论转换效率相比还有很大的提升空间,进一步提高 CuInS_2 太阳能电池的光电转换效率,可以通过对该方法制备的 CuInS_2 材料中载流子输运和复合机理,以及 CuInS_2 电池界面结构与器件性能的相互关系等方面进行深入研究.

参 考 文 献

- [1] Klenk R, Klaer J, Scheer R *et al.* *Thin Solid Films*, 2005, 480—481 : 509
- [2] Hergert F, Hock R, Schorr S. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91(1) : 44
- [3] 李建军, 邹正光, 龙飞. *能源技术*, 2005, 26(4) : 164 [Li J J, Zou Z G, Long F. *Energy Technology*, 2005, 26(4) : 164 (in Chinese)]
- [4] Wagner S, Bridenbaugh P M. *Journal of Crystal Growth*, 1977, 39(1) : 151
- [5] Hodes G, Engelhard T, Herrington C R *et al.* *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 1984, 10 : 345
- [6] Walter T, Content A, Velthaus K O *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1992, 26(4) : 357
- [7] Onuma Y, Takeuchi K, Ichikawa S *et al.* *Solar Energy*, 2006, 80(1) : 132
- [8] Krunks M, Kijatkina O, Mere A *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, 87(1—4) : 207
- [9] Martinez A M, Arriaga L G, Fernández A M *et al.* *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 88(2—3) : 417
- [10] Kuranouchi S, Nakazawa T. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 50(1—4) : 31
- [11] Jin M H, Banger K K, Harris J D *et al.* *Materials Science and Engineering, B*, 2005, 116(3) : 395
- [12] Yamamoto Y, Yamaguchi T, Demizu Y *et al.* *Thin Solid Films*, 1996, 281—282(1—2) : 372
- [13] Nakamura S, Ando S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66(11) : 1944

- [14] Qiu J J , Jin Z G , Wu W B *et al.* *Thin Solid Films* , 2006 , 510 (1—2) : 1
- [15] Asenjo B , Chaparro A M , Gutiérrez M T *et al.* *Thin Solid Films* , 2006 , 511—512 : 117
- [16] Podder J , Miyawaki T , Ichimura M. *Journal of Crystal Growth* , 2005 , 275 (1—2) : e937
- [17] Gossia M , Mahnke H E , Metzner H. *Thin Solid Films* , 2000 , 361—362 : 56
- [18] Onishi T , Abe K , Miyoshi Y *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids* , 2005 , 66 (11) : 1947
- [19] Gheluwe J V , Versluys J , Poelman D *et al.* *Thin Solid Films* , 2006 , 511—512 : 304
- [20] Rudigier E , Djordjevic J , Klopmann C *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids* , 2005 , 66 (11) : 1954
- [21] Rabeh M , Zribi M , Kanzari M *et al.* *Materials Letters* , 2005 , 59 (24—25) : 3164
- [22] Zribi M , Rabeh M , Brini R *et al.* *Thin Solid Films* , 2006 , 511—512 : 125
- [23] Chavhan S , Sharma R. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* , 2006 , 67 (4) : 767
- [24] Ohashi T , Inakoshi K , Hashimoto Y *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells* , 1998 , 50 (1—4) : 37
- [25] Peza-Tapia J M , Sánchez - Reséndiz V M , Albor-Aguilera M L *et al.* *Thin Solid Films* , 2005 , 490 (2) : 142
- [26] John T T , Sebastian T , Kartha C S *et al.* *Phys. B : Condensed Matter* , 2007 , 388 (1—2) : 1
- [27] Oja I , Nanu M , Katerski A *et al.* *Thin Solid Films* , 2005 , 480—481 : 82
- [28] Krunks M , Mere A , Katerski A *et al.* *Thin Solid Films* , 2006 , 511—512 : 434
- [29] Klopmann C , Djordjevic J , Rudigier E *et al.* *Journal of Crystal Growth* , 2006 , 289 (1) : 121
- [30] Wilhelm T , Berenguier B , Aggour M *et al.* *Comptes Rendus Chimie* , 2006 , 9 (2) : 294
- [31] Berenguier B , Lewerenz H J. *Electrochemistry Communications* , 2006 , 8 (1) : 165
- [32] Wilhelm T , Berenguier B , Aggour M *et al.* *Thin Solid Films* , 2005 , 480—481 : 24
- [33] Subbaramaiah K , Raja V S. *Solar Energy Materials and Solar Cells* , 1994 , 32 (1) : 1
- [34] John T T , Mathew M , Kartha C S *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells* , 2005 , 89 (1) : 27
- [35] Asenjo B , Chaparro A M , Gutierrez M T *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells* , 2005 , 87 (1—4) : 647
- [36] Bär M , Ennaoui A , Klaer J *et al.* *Chemical Physics Letters* , 2006 , 433 (1—3) : 71
- [37] Sankapal B R , Ennaoui A , Guminskaya T *et al.* *Thin Solid Films* , 2005 , 480—481 : 142
- [38] Bereznev S , Konovalov I , öpik A *et al.* *Synthetic Metals* , 2005 , 152 (1—3) : 81
- [39] Scheer R , Klenk R , Klaer J *et al.* *Solar Energy* , 2004 , 77 (6) : 777
- [40] Winkler M , Griesche J , Tober O *et al.* *Thin Solid Films* , 2001 , 387 (1—2) : 86
- [41] Winkler M , Griesche J , Konovalov I *et al.* *Solar Energy* , 2004 , 77 (6) : 705

· 物理新闻和动态 ·

单光子晶体管

美国和丹麦的科学家公布了研制光学晶体管的计划. 众所周知, 光子极少彼此发生相互作用. 通常情况下, 使用一束光中的光子来控制另一光束是非常困难的. 物理学家相信, 使光子相互作用的方法是将光子压缩到微小的空间, 如像量子点或光学阱中的单个原子那样. 压缩光子可以增强它们的电磁场, 从而增加它们相互作用的机会.

科学家们提出了一种新的压缩光子的方法. 他们建议将光子聚焦到微小的金属纳米丝上, 使其转换成沿着纳米丝表面传播的表面等离子体脉冲(这一过程类似于沿着同轴电缆传送无线电波)将光子压缩到比光子的波长还要小的空间中.

他们的计算表明, 一个位于纳米丝附近的单个原子将吸收经过纳米丝的第二个表面等离子体脉冲, 并被激发到激发态. 被激发的原子不再能吸收相继到来的光子, 晶体管将处于“开”的位置. 通过用另一个光子或用常规的激光脉冲照射, 使原子从激发态退激发到基态, 使这个装置变成“闭”的状态.

研究者指出, 对于压缩光子来说, 纳米丝要比光学阱优越. 纳米丝装置无须调谐, 可以在很宽的波长范围内工作, 而光学阱需要调谐, 只能在一定的频率范围内工作. 他们相信, 纳米丝装置将会作为非常有效的单光子探测器用于光学通信中, 还可以作为量子逻辑门用于量子计算机中. 利用这一原理制造一个实际的装置所面临的主要问题是, 如何选出一种合适的能够与纳米丝等离子体耦合的原子, 以及如何将光纤电缆与纳米丝联接, 以保证光子可以进入该装置并从装置中发射出来. 研究者正试图利用像量子点那样的人造原子制作这种装置.

(树华 编译自 *Physics World News* , 4 September 2007)