

Поверхностные высокособротные моды в гетероструктурах “фотонный кристалл–пленка феррита-граната” для сенсорных применений

Д. О. Игнатьева^{+*1)}, П. О. Капралов^{*}, Г. А. Князев^{+*}, С. К. Секацкий[×], Дж. Дитлер[×], М. Нюр-Е-Алам[°],
М. Васильев[°], К. Аламех[°], В. И. Белотелов^{+*}

⁺МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия

^{*}Российский квантовый центр, 143025 Москва, Россия

[×]Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratoire de Physique de la Matière Vivante, Institut de Physique,
CH-1015 Lausanne, Switzerland

[°]Edith Cowan University, Electron Science Research Institute, 6027 Perth, Australia

Поступила в редакцию 6 июня 2016 г.

После переработки 27 сентября 2016 г.

Представлен новый тип плазмонного сенсора, основанного на магнитофотонной плазмонной гетероструктуре со сверхдобротным резонансом. Экспериментально показан магнитоплазмонный резонанс с угловой шириной 0.06 градусов, что соответствует добротности 700 и является рекордной величиной для магнитоплазмонных сенсоров. Продемонстрировано, что за счет возбуждения длиннопребегных плазмонов значительно возрастает по амплитуде экваториальный эффект Керра, что увеличивает чувствительность магнитоплазмонного сенсора к изменению показателя преломления до $1.8 \cdot 10^3$ %. Проведенный численный расчет показал, что дальнейшая оптимизация параметров магнитоплазмонной структуры позволит увеличить чувствительность до $5 \cdot 10^5$ %.

DOI: 10.7868/S0370274X16220057

Одними из самых чувствительных на сегодняшний день являются плазмонные сенсоры [1, 2]. Они регистрируют резонанс, связанный с возбуждением поверхностных плазмон-поляритонных волн, свойства которых очень чувствительны к оптическим характеристикам сред, в которых они возбуждаются. Измерения оптического отклика структуры (коэффициента отражения) и его изменения при вариации показателя преломления окружающей среды дают возможность проводить очень точные измерения концентрации анализируемого вещества в растворах жидкостей или газовых смесях. Селективность при этом обеспечивается нанесением на поверхность сенсора специальных адсорбирующих покрытий. Плазмонные сенсоры успешно применяются во многих областях, включая контроль качества еды, экологический мониторинг и т.д. Однако для ряда приложений чувствительности имеющихся в настоящее время сенсоров оказывается недостаточно, и важной задачей является усовершенствование сенсоров, увеличение их чувствительности и разрешения – минималь-

ного изменения показателя преломления исследуемого вещества, детектируемого сенсором.

Существует два подхода, которые на сегодняшний день представляются наиболее перспективными для увеличения чувствительности магнитоплазмонных сенсоров. Первый подход состоит в возбуждении длиннопребегных мод в плазмонных структурах, за счет чего значительно возрастает добротность резонансов и отклик сенсора на изменения показателя преломления окружающей среды [3–7]. Первоначально для этой цели были использованы симметричные структуры типа диэлектрик–металл–диэлектрик с тонким металлическим слоем, однако для большинства биологических и химических задач требуется исследовать жидкости и газы, обладающие показателем преломления, намного ниже, чем показателем преломления твердых диэлектриков. Поэтому для возбуждения длиннопребегных мод на границе с такими средами было предложено использовать фотонно-кристаллические структуры, эффективный импеданс которых подбирается равным импедансу исследуемой среды [8].

Второй подход состоит в замене оптических измерений магнитооптическими. В этом случае вместо

¹⁾e-mail: ignatyeva@physics.msu.ru

спектров отражения измеряются спектры магнитооптического экваториального эффекта Керра (ЭЭК) в плазмонных структурах [11–16]. ЭЭК заключается в изменении коэффициента отражения структуры при ее перемагничивании в противоположном направлении при экваториальной ориентации магнитного поля (перпендикулярно плоскости падения излучения). Возникновение этого эффекта в плазмонных структурах связано с эффектом магнитооптической невзаимности. Данный эффект проявляется в различии постоянных распространения плазмон-поляритонов, распространяющихся в противоположных направлениях в структурах, которые намагничены экваториально [17, 18]. За счет металлических слоев магнитооптический отклик структуры вблизи плазмонных резонансов значительно усиливается [19–23]. Магнитоплазмонные резонансы обладают большей добротностью по сравнению с оптическими, что позволяет увеличить чувствительность плазмонных сенсоров в несколько раз.

В данной работе скомбинированы оба подхода и создана магнитофотонная плазмонная гетероструктура для сенсорных применений. Гетероструктура содержит фотонный кристалл, необходимый для реализации длиннопребной моды в несимметричной структуре с газом в качестве анализируемого вещества, слой висмут-замещенного феррита-граната для создания магнитооптического отклика и золотую пленку, необходимую для возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов (рис. 1). Ранее аналогичный подход был успешно применен нами для создания магнитоплазмонного сенсора на базе кобальтовых пленок [24]. Использование магнитного диэлектрика вместо металла для получения магнитооптического отклика и благородного металла вместо ферромагнитного для возбуждения плазмонов дает возможность значительно увеличить добротность резонанса и чувствительность структуры по сравнению с магнитоплазмонными сенсорами с ферромагнитными металлами.

Принципиальной особенностью фотонно-кристаллических гетероструктур с магнитным диэлектриком является то, что в ней могут возбуждаться как плазмонные моды (при нанесении на структуру дополнительных металлических слоев), так и поверхностные электромагнитные волны, распространяющиеся вдоль границы магнитного слоя. В отличие от магнитоплазмонных длиннопребных мод, изученных в работе [24], длиннопребные магнитофотонные поверхностные моды ранее не исследовались. Таким образом, имея в виду будущие сенсорные применения, в работе ставилась

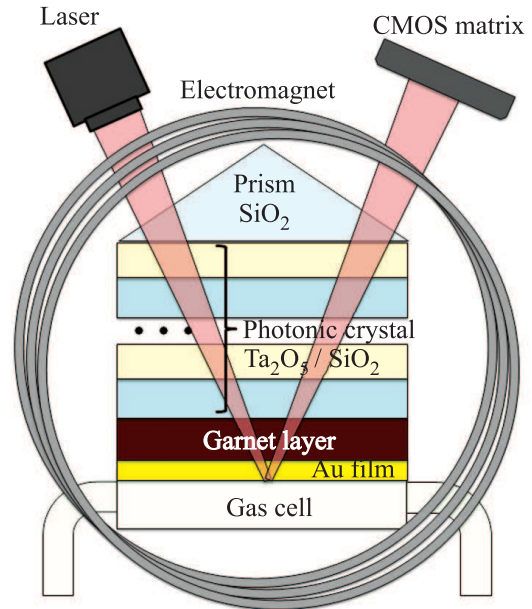


Рис. 1. (Цветной онлайн) Принципиальная схема магнитоплазмонного сенсора и плазмонной гетероструктуры

задача прямого и непосредственного сравнения характеристик, получаемых при использовании фотонных кристаллов как с тонким слоем золота, так и без него. Соответственно, использовался фотонный кристалл, рассчитанный для работы с р-поляризованным светом.

Параметры фотонного кристалла и магнитного диэлектрика – слоя висмут-замещенного феррита-граната – были подобраны для реализации длиннопребной плазмон-поляритонной моды на границе золото–воздух для выбранной рабочей длины волны 790 нм (алгоритм подбора параметров описан в работе [8]). Фотонный кристалл нанесен на подложку из плавленого кварца методом магнетронного распыления и содержит 16 слоев пентаоксида тантала Ta_2O_5 толщиной 119.3 нм, чередующихся с 16 слоями кварца SiO_2 толщиной 164.7 нм. На фотонный кристалл был нанесен слой висмут-замещенного феррита-граната $Bi_{2.1}Du_{0.9}Fe_{3.9}Ga_{1.1}O_{12}$ толщиной 125 нм, после чего произведен отжиг образца при температуре 600°C для перевода граната в ферромагнитную фазу. В результате отжига произошли небольшие изменения диэлектрических проницаемостей слоев структуры, которые были измерены путем анализа спектров пропускания структуры при нормальном падении света в спектральном диапазоне 500–900 нм. Диэлектрическая проницаемость гранатовой пленки после отжига составила $\epsilon_g = 5.52 + 0.018i$, пентаоксида тантала $\epsilon_{Ta_2O_5} = 4.6200 +$

+ 0.0016*i*, кварца $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 2.1911 + 0.0007i$. Затем при помощи радиочастотного магнетронного распыления гранатовый слой был покрыт тонкой золотой пленкой толщиной 8 нм. Небольшая шероховатость поверхности золотой пленки учитывалась в расчетах путем увеличения эффективного значения мнимой части диэлектрической проницаемости золота, для данного образца диэлектрическая проницаемость составила $\epsilon_{Au} = -24.1166 + 1.7238i$. Часть образца была оставлена не покрытой золотом.

Поверхностный плазмон-поляритон возбуждается р-поляризованным излучением лазерного диода с перестраиваемой длиной волны в диапазоне 780–790 нм, что позволяет подобрать оптимальную длину волны, соответствующую наибольшей чувствительности сенсора. Образец помещен внутрь электромагнита с переключаемой полярностью. Величина магнитного поля, создаваемого электромагнитом, была 240 мТл, в то время как измеренное магнитное поле насыщения для данного образца составило 120 мТл. При помощи CMOS-матрицы проводится измерение угловых спектров отражения образца для двух противоположных направлений намагниченности образца в экваториальной конфигурации, определяющих величину δ (ЭЭК):

$$\delta = \frac{R_+ - R_-}{\frac{1}{2}(R_+ + R_-)}. \quad (1)$$

Коэффициент отражения от магнитоплазменной структуры может быть аппроксимирован Лоренцевской формой [9]:

$$R = 1 - \frac{4\Gamma_i\Gamma_{\text{rad}}}{(k_x - \beta_0 - \Delta\beta_M)^2 + (\Gamma_i + \Gamma_{\text{rad}})^2}, \quad (2)$$

где k_x – тангенциальная составляющая волнового вектора падающей волны, β_0 – действительная часть постоянной распространения плазмона в ненамагниченной структуре, а $\Delta\beta_M$ – ее изменение за счет намагниченности. Коэффициенты Γ_i и Γ_{rad} соответствуют компонентам мнимой части постоянной распространения $\beta_1 = \Gamma_i + \Gamma_{\text{rad}}$, отвечающим за потери за счет поглощения и излучения, соответственно.

Величина ЭЭК, наблюдаемого в структуре, сложным образом зависит как от изменения дисперсии плазмона при перемагничивании структуры, так и от характеристик плазмонного резонанса. В приближении малого влияния магнитного поля ($\Delta\beta_M \ll \beta_0$, $\Delta\beta_M \ll \beta_1$) ЭЭК может быть рассчитан как:

$$\delta = \frac{-8\Delta\beta_M\Gamma_i\Gamma_{\text{rad}}(k_x - \beta_0)}{((k_x - \beta_0)^2 + \frac{1}{4}\beta_1^2 - 4\Gamma_i\Gamma_{\text{rad}})((k_x - \beta_0)^2 + \frac{1}{4}\beta_1^2)}. \quad (3)$$

С одной стороны, поле длиннопребной моды в большей степени сосредоточено в диэлектрических слоях, что приводит к увеличению чувствительности дисперсии $\Delta\beta_M$ к намагниченности диэлектрика. Аналогичное усиление невязимных эффектов было описано ранее в симметричных тонкослойных структурах типа диэлектрик–металл–диэлектрик [10]. С другой стороны, за счет преимущественного распределения поля моды в диэлектрических слоях значительно уменьшаются потери на поглощение в металле Γ_i , однако в то же время возрастают излучательные потери Γ_{rad} , которые достаточно малы за счет большой толщины фотонно-кристаллической структуры (более 4.5 мкм). Третьим фактором, увеличивающим величину ЭЭК, является существенное уменьшение ширины резонанса $2(\Gamma_i + \Gamma_{\text{rad}})$.

Таким образом, при возбуждении длиннопребной моды в магнитофотонной плазмонной гетероструктуре наблюдается значительное усиление ЭЭК, происходящее сразу за счет нескольких факторов.

Золотой слой плазмонной гетероструктуры находится в контакте с анализируемым веществом в газовой ячейке. Изменение состава анализируемого вещества, и, как следствие, его показателя преломления, приводит к сдвигу резонансов в спектрах отражения и ЭЭК. Для демонстрации работы структуры как сенсора были проведены эксперименты, в которых в качестве анализируемых газов выступали воздух с показателем преломления $n = 1.000292$ и гелий с показателем преломления $n = 1.000035$.

Угловые спектры отражения и ЭЭК, полученные в результате эксперимента и численного моделирования, изображены на рис. 2. Благодаря возбуждению длиннопребной моды существенно возрастает добротность резонанса. Ширина оптического резонанса составила $\Delta\theta_{\text{SPR}} = 0.13^\circ$, что соответствует добротности $Q_{\text{SPR}} = \theta_{\text{SPR}}/\Delta\theta_{\text{SPR}} = 335$. Магнитооптический резонанс имеет в два раза меньшую ширину $\Delta\theta_\delta = 0.06^\circ$ и большую добротность $Q_\delta = 700$. Аппроксимация экспериментальных кривых показывает, что при изменении показателя преломления анализируемого газа n происходит сдвиг плазмонного резонанса, равный $\partial\theta_{\text{SPR}}/\partial n = 46^\circ$. При этом чувствительность коэффициента отражения к изменению показателя преломления исследуемой среды для фиксированного угла $\theta_R = 44.186^\circ$ составляет $\partial R/\partial n = 2.5 \cdot 10^4 \%$, а чувствительность ЭЭК равна $\partial\delta/\partial n = 1.8 \cdot 10^3 \%$ для угла $\theta_\delta = 44.218^\circ$. Небольшое различие оптимальных рабочих углов сенсоров при измерении коэффициента отражения θ_R и ЭЭК θ_δ обусловлено тем, что ЭЭК пропорционален производной коэффициента отражения и мак-

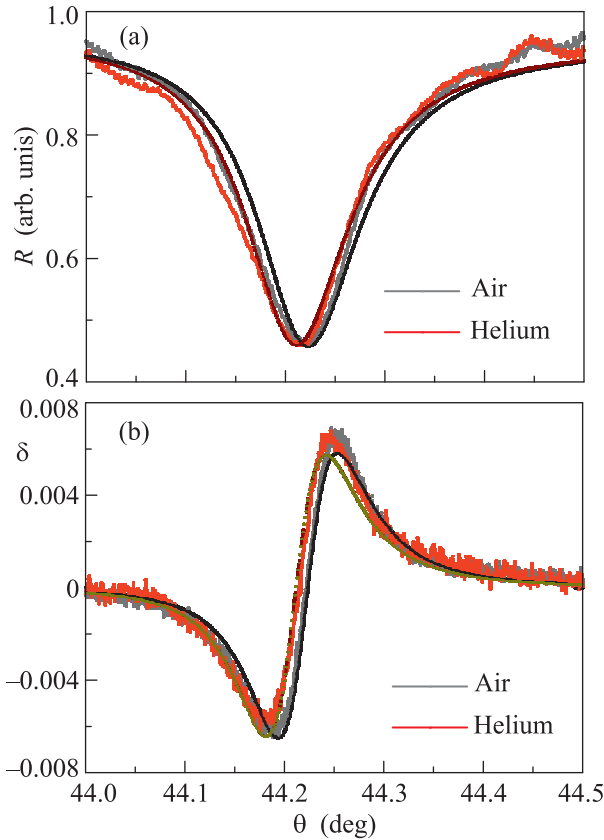


Рис. 2. (Цветной онлайн) Угловые спектры отражения (a) и (b) ЭЭК для образца магнитофотонной плазмонной гетероструктуры, полученные при заполнении газовой ячейки воздухом (черные кривые) и гелием (красные кривые). Результаты численного моделирования спектров структуры изображены линиями темного цвета

симален на склоне спектра отражения, а не в его минимуме.

Чувствительность к изменению показателя преломления исследуемого газа у плазмонного резонанса получилась в 12 раз выше, чем чувствительность резонанса в спектре ЭЭК. Однако даже в этом случае измерения ЭЭК оказываются более точными и имеют большее разрешение по вариации показателя преломления исследуемого вещества Δn . Это связано с различием в соотношении сигнал-шум для спектров отражения и ЭЭК.

В спектрах отражения уровень шума относительно высок $R_N = 5 \cdot 10^{-3}$, в то время как измерение ЭЭК, в котором присутствует разность двух коэффициентов отражения при противоположной ориентации магнитного поля, позволяет уменьшить уровень шума до $\delta_N = 1.6 \cdot 10^{-4}$. К большой величине шума в спектре отражения приводят несколько причин,

среди которых наличие паразитной интерференции в оптическом тракте, а также необходимость нормировки оптического спектра. В то же время для измерения ЭЭК абсолютная величина интенсивности отраженного сигнала не имеет значения. Благодаря этому магнитооптические измерения являются более точными по сравнению с оптическими и позволяют детектировать минимальные изменения показателя преломления, равные $\Delta n_\delta = 9 \cdot 10^{-6}$ и $\Delta n_R = 2 \cdot 10^{-5}$ соответственно. Дальнейшая оптимизация установки может позволить уменьшить уровень шумов в несколько раз и достичь еще более высокого разрешения детектируемых изменений показателя преломления.

Для сравнения проведены сенсорные измерения также для части образца, не покрытой золотой пленкой. Спектры отражения и ЭЭК приведены на

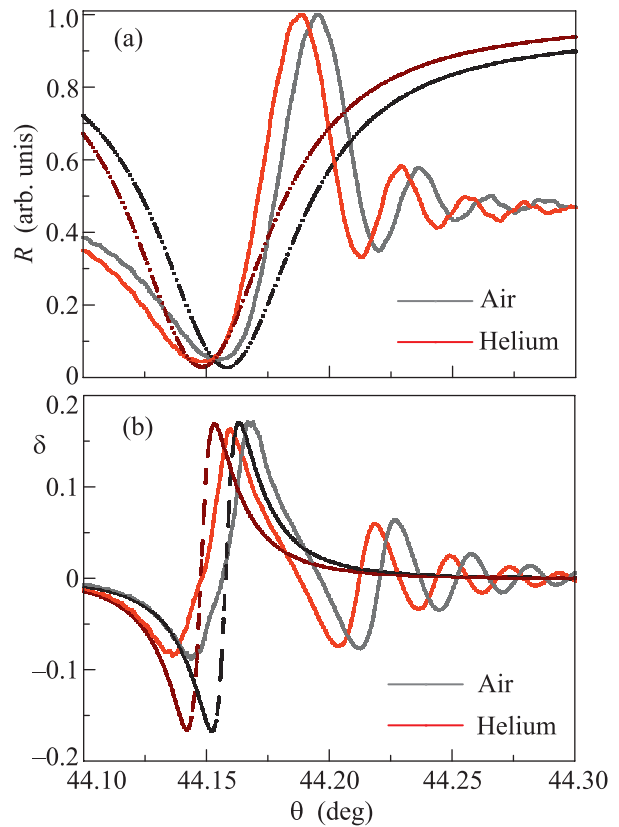


Рис. 3. (Цветной онлайн) Угловые спектры отражения (a) и (b) ЭЭК для образца магнитофотонной гетероструктуры без золотого слоя, полученные при заполнении газовой ячейки воздухом (черные кривые) и гелием (красные кривые). Результаты численного моделирования спектров структуры (без учета интерференционных эффектов) изображены линиями темного цвета

рис. 3. Резонанс, наблюдаемый для такой структуры, связан с возбуждением поверхностной волны удер-

Таблица 1. Основные характеристики образцов магнитофотонных структур

Характеристика	Изготовленный образец с золотом	Изготовленный образец без золота	Идеальный образец с золотом	Идеальный образец без золота
Ширина плазмонного резонанса, град.	0.13	0.05	0.018	0.007
Ширина резонанса ЭЭК, град.	0.06	0.02	0.005	0.001
Добротность	700	2200	8700	43000
Чувствительность по коэффициенту отражения, %	$2.5 \cdot 10^4$	$7.2 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^5$	$3.7 \cdot 10^5$
Чувствит. по ЭЭК, %	$1.8 \cdot 10^3$	$2.4 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^5$

живаемой в магнитном слое, с одной стороны, за счет запрещенной зоны фотонного кристалла, а с другой стороны – за счет эффекта полного внутреннего отражения на границе феррит-гранат–воздух. Длина пробега такой волны существенно превышает ширину возбуждающего ее лазерного пучка ($w = 30$ мкм), вследствие чего, как в оптическом, так и в магнитооптическом спектрах наблюдаются осцилляции. Данные осцилляции вызваны интерференцией излучения, отраженного от структуры, с переизлученным в результате возбуждения поверхностной волны [25]. Подобные типы спектров характерны для поверхностных волн со сверхвысокой длиной пробега и ранее наблюдались как для поверхностных волн в фотонных кристаллах, так и для длиннопробежных плазмон-поляритонов [7, 26, 27].

Ширина оптического резонанса составила 0.05° , что соответствует добротности 890, магнитооптический резонанс имеет еще меньшую ширину 0.02° и добротность 2200. При изменении показателя преломления исследуемого газа происходит сдвиг резонанса на $\partial\theta/\partial n = 39^\circ$, что дает чувствительность к изменению коэффициента преломления исследуемой среды $\partial R/\partial n = 7.2 \cdot 10^4$ % при фиксированном угле $\theta_R = 44.1270^\circ$ для коэффициента отражения и чувствительность $\partial\delta/\partial n = 2.4 \cdot 10^5$ % при $\theta_\delta = 44.1470^\circ$ для магнитооптических измерений.

Расчеты показывают, что для идеального магнитооптического образца с оптимальными параметрами ширина резонанса отражения равна 0.018° , добротность $2.4 \cdot 10^3$, в то время как магнитооптический резонанс имеет ширину, равную 0.005° и добротность $8.7 \cdot 10^3$. Чувствительность резонанса отражения к изменению показателя преломления составляет $\partial R/\partial n = 2.3 \cdot 10^5$ %, а магнитооптического резонанса $\partial\delta/\partial n = 5 \cdot 10^5$ %. В идеальном образце без золотой пленки резонансы имеют меньшую ширину: $\Delta\theta_{SPR} = 0.007^\circ$ и $\Delta\theta_\delta = 0.001^\circ$ и большую добротность $Q_{SPR} = 6.2 \cdot 10^3$, $Q_\delta = 4.3 \cdot 10^4$. Однако возбуждение плазмон-поляритона в идеальном образце с золотой пленкой дает более глубокий резонанс в отражении с минимальным значением коэффициен-

та отражения $R_{\min} = 0.17$ % по сравнению со случаем без золотой пленки, где $R_{\min} = 1.7$ %. Большая глубина оптического резонанса приводит также и к усилению ЭЭК в плазмонном образце: $\delta_{\max} = 62$ % по сравнению с образцом без пленки, в котором $\delta_{\max} = 19$ %. В результате чего, по сравнению с идеальным магнитооптическим образцом, чувствительность идеального образца без золотого покрытия оказывается выше для оптических измерений и составляет $\partial R/\partial n = 3.7 \cdot 10^5$ %, однако в несколько раз ниже – для магнитооптических $\partial\delta/\partial n = 1.5 \cdot 10^5$ %.

Основные характеристики, измеренные для реально изготовленных сенсорных структур, а также рассчитанные для образцов с оптимальными параметрами, приведены в табл. 1.

Таким образом, возбуждение длиннопробежных плазмон-поляритонных мод в магнитооптической гетероструктуре значительно улучшает добротность резонансов. За счет этого эффект магнитооптической невзаимности проявляется сильнее, что приводит к увеличению амплитуды экваториального эффекта Керра. В то же время увеличивается и концентрация энергии поверхностной волны в исследуемом веществе, что дает значительное увеличение чувствительности как оптических, так и магнитооптических резонансов к изменению показателя преломления анализируемого вещества. В идеальной структуре чувствительность магнитооптических измерений в 2.5 раза превышает чувствительность оптических измерений. Кроме того, магнитооптические измерения обеспечивают более низкий уровень шумов, поэтому проведение измерений ЭЭК в магнитофотонной плазмонной гетероструктуре с высокодобротными модами позволяет значительно повысить разрешение сенсора. Продемонстрирована работа структуры в качестве сенсора на примере воздуха и гелия в качестве анализируемых веществ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 14-32-00010).

1. J. Homola, Chem. Rev. **108**, 462 (2008).

2. J.N. Anker, W.P. Hall, O. Lyandres, N.C. Shah, J. Zhao, and R.P. Van Duyne, *Nature Mater.* **7**, 442 (2008).
3. R. Slavik and J. Homola, *Sensor Actuator. B Chem.* **123**, 10 (2007).
4. V.N. Konopsky, D.V. Basmanov, E.V. Alieva, D.I. Dolgy, E.D. Olshansky, S.K. Sekatskii, and G. Dietler, *New J. Phys.* **11**, 063049 (2009).
5. E.V. Alieva, V.N. Konopsky, D.V. Basmanov, S.K. Sekatskii, and G. Dietler, *Opt. Commun.* **309**, 148 (2013).
6. A.V. Baryshev, A.M. Merzlikin, and M. Inoue, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 125107 (2013).
7. V.N. Konopsky and E.V. Alieva, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 253904 (2006).
8. V.N. Konopsky, *New J. Phys.* **12**, 093006 (2010).
9. H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth Surfaces*, Springer, Berlin, Heidelberg (1988).
10. B. Sepulveda, L.M. Lechuga, and G. Armelles, *J. Lightwave Technol.* **24**, 945 (2006).
11. B. Sepulveda, A. Calle, L.M. Lechuga, and G. Armelles, *Opt. Lett.* **31**, 1085 (2006).
12. D. Regatos, D. Fariña, A. Calle, A. Cebollada, B. Sepulveda, G. Armelles, and L.M. Lechuga, *J. Appl. Phys.* **108**, 054502 (2010).
13. N. Maccaferri, K. E. Gregorczyk, T.V.A.G. de Oliveira, M. Kataja, S. van Dijken, Z. Pirzadeh, A. Dmitriev, J. Åkerman, M. Knez, and P. Vavassori *Nat. Commun.* **6**, 6150 (2015).
14. S. David, C. Polonschii, C. Luculescu, M. Gheorghiu, S. Gäspär, and E. Gheorghiu, *Biosens. Bioelectron.* **63**, 525 (2015).
15. M.G. Manera, E. Ferreiro-Vila, J.M. Garcia-Martin, A. Garcia-Martin, and R. Rella, *Biosens. Bioelectron.* **58**, 114 (2014).
16. A.A. Grunin, I.R. Mukha, A.V. Chetvertukhin, and A.A. Fedyanin, *J. Magn. Magn. Mater.* (2016).
17. N.E. Khokhlov et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 095001 (2015).
18. N.A. Gusev, V.I. Belotelov, and A.K. Zvezdin, *Opt. Lett.* **39**, 4108 (2014).
19. B.L. Johnson and H.H. Shiau, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 335217 (2008).
20. V.V. Temnov, G. Armelles, U. Woggon, D. Guzatov, A. Cebollada, A. Garcia-Martin, J.-M. Garcia-Martin, T. Thomay, A. Leitenstorfer, and R. Bratschitsch, *Nature Photon.* **4**, 107 (2010).
21. V.I. Belotelov, L.E. Kreilkamp, and A.N. Kalish, *Phys. Rev. B* **89**, 045118 (2014).
22. A.P. Sukhorukov, D.O. Ignatyeva, and A.N. Kalish, *J. Infrared Millim Terahertz Waves* **32**, 1223 (2011).
23. A.N. Kalish, D.O. Ignatyeva, V.I. Belotelov, L.E. Kreilkamp, I.A. Akimov, A.V. Gopal, M. Bayer, and A.P. Sukhorukov, *Laser Physics* **24**, 094006 (2014).
24. D.O. Ignatyeva, G.A. Knyazev, P.O. Kapralov, G. Dietler, S.K. Sekatskii, and V.I. Belotelov, *Sci. Rep.* **6**, 28077 (2016).
25. R.V. Andalaro, R.T. Deck, and H.J. Simon, *J. Opt. Soc. Am.* **22**, 1512 (2005).
26. V.N. Konopsky and E.V. Alieva, *Opt. Lett.* **34**, 479 (2009).
27. H.J. Simon, R.V. Andalaro, and R.T. Deck, *Opt. Lett.* **32**, 1590 (2007).