ELECTROCHEMICAL SENSING OF HEAVY METAL CONTAMINANTS

PRIYA VINAYAK

DEPARTMENT OF ELECTRICAL ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

FEBRUARY 2024

ELECTROCHEMICAL SENSING OF HEAVY METAL CONTAMINANTS

by

PRIYA VINAYAK

DEPARTMENT OF ELECTRICAL ENGINEERING

submitted

in fulfillment of requirements of degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

FEBRUARY 2024

ਜਿਉ ਅੰਧੇਰੈ ਦੀਪਕੁ ਬਾਲੀਐ ਤਿਉ ਗੁਰ ਗਿਆਨਿ ਅਗਿਆਨੁ ਤਜਾਇ ॥੨॥

ਸਿਰੀਰਾਗੁ (ਮਃ੩) (੬੪) ੨:੪ – ਗੁਰੂ ਗ੍ਰੰਥ ਸਾਹਿਬ: ਅੰਗ ੩੯ ਪੰ. ੧੦

Sri Raag Guru Amar Das

Jio Andhhaerai Dheepak Baaleeai Thio Gur Giaan Agiaan Thajaae //2//

Like a lamp lit in the darkness, the spiritual wisdom of the Guru dispels ignorance. //2//

Dedicated to the Almighty and my Family

Certificate from Advisors

This is to certify that the thesis entitled **ELECTROCHEMICAL SENSING OF HEAVY METAL CONTAMINANTS**, being submitted by Priya Vinayak to IIT Delhi, is worthy of consideration for the award of the degree of Ph.D. and is a record of the original research work carried out by this student under our supervision. The results contained in this thesis, which may have been previously communicated in the form of manuscripts, conference presentations or patent filings, have not been submitted in part or full, to any other University or Institute for the award of any academic degree.

We certify that this student has pursued the prescribed course of research.

Research Advisors:

Bhaskar Mitra,
Assistant Professor,
Department of Electrical Engineering,
Indian Institute of Technology Delhi.
Date:

Madhusudan Singh,
Associate Professor,
Department of Electrical Engineering,
Indian Institute of Technology Delhi.
Date:

Acknowledgement

The Ph.D. journey at IIT Delhi was full of ups and downs. These years have been filled with many emotions, shaping me personally and professionally. As I submit my thesis, I want to thank everyone alongside me for their contribution and moral support. Well, It takes a village to complete a Ph.D., so I want to acknowledge each one who was with me in thick and thin. First and foremost, I want to thank the almighty for blessing me with the best of the world and keeping me sane throughout this process. This journey would not have been possible without my family's continuing support, patience, and encouragement. I am most grateful to my parents **Mr. Bhavnesh Kumar** and **Mrs. Kamlesh Rani** for enabling me to pursue my passion for learning and being by my side at every step of this journey. I want to thank my parents, who teach me to keep my head high and do my work with honesty. I thank my younger sister **Gunita Vinayak** and my younger brother **Yashu Vinayak** for their immense love and support, which has been a sublime source of motivation for me. I want to thank my loving husband, **Nikhil Ahuja**, for being my constant support. His motivating words **"You can do everything if you want to"** are my fuel for my journey; this journey would have been impossible without him by my side. His unconditional love and continued support have nourished and sustained me through the most challenging moments of this journey. I am grateful to my mother-in-law (**Ms. Rashmi Ahuja** for understanding me and being patient with my journey. I want to thank my brother-in-law **CA Akhil Ahuja**, sister-in-law **CA Nidhi Arora** and my loving kids **Maadhav Ahuja and Aadya Ahuja**) for understanding the trials and tribulations of the Ph.D. and loving me unconditionally. I want to thank my brother-in-law **Mr. Vikas**, sister-in-law **Shilpa Ahuja** for trusting me and motivating me at each

step of my life. I want to thank my brother-in-law **Mr. Bobby Khera**, sister-in-law **Ritu Khera** and my nephew **Krish Khera** and his little love **Oreo Khera** for being patient with me and understanding my professional engagements.

After my family, I would like to express my deep and sincerest gratitude towards my advisor, **Prof. Bhaskar Mitra** and **Prof. Madhusudan Singh** who believed in me, even when I did not. There were so many times that I wanted to give up, but both of them trusted in me and gave me the right direction to complete my work. They generously gave me invaluable guidance, exceptional opportunities, incredible resources, and, more importantly, extraordinary freedom to conduct my research. I especially wanted to thank **Prof. Madhusudan Singh** for teaching me research writing skills. Their influence in shaping me goes above and beyond this thesis and extends to countless real-life lessons that I have learned from them.

I would also like to thank the members of my student research committee (SRC), **Prof.Shouri Chatterjee**, **Prof. Abhishek Dixit** and **Prof. Sameer Sapra**. They provided me with incredible technical and moral support and countless pieces of critical advice throughout my Ph.D. journey.

I would also like to thank **Prof. Mamidala Jagadesh Kumar**, **Prof. Bodh Raj Mehta**, and **Dr. Pravin P. Ingole**, for teaching me valuable and relevant courses that further strengthened the foundation for my research work. I am also grateful to our esteemed institute for providing the facilities to conduct my research.

I would especially like to thank our Postdoc **Dr. Henam Sylvia Devi**, who was with me throughout my Ph.D. journey, helped me with all personal and professional matters. She always motivates me to develop new devices and push papers and patents based on them. Apart from the brainstorming discussions regarding my research, she was always available in my thick and thin times. I want to thank **Dr. Samim Hassan**, **Mr. Ajeet Singh**, **Dr. Sushma Yadav**, **Ms. Swati**, **Mr. Priyesh** for their immense support.

I would also like to thank **NRF, IIT Delhi**, **CRF, IIT Delhi** for providing me with research facilities to perform my work. I want to acknowledge **Ms. Aastha Sharma** for performing FESEM scans over my samples and being patient to give me the best results

possible.

I would especially like to thank my friends **Nitika Batra, Rajinder Singh Deol, Vikram Maharshi, Sandeep Kaur Kingra, and Vivek Parmar** that became my family. Our long discussions regarding bottlenecks in our research and lively discussions over tea are some of the most memorable moments of my journey. I am further grateful to my lab members **Parvez Akhtar**, **Shameem Reza**, **Maninder Kaur** and **all FMDL and Dr. Bhaskar Mitra research group members** who kept inspiring and encouraging me through their curiosity and willingness to learn and experiment.

I would also like to mention the support from the Electrical Engineering office staff (**Mr. Yatindra Mani Tripathi**, **Mr. Satish Sah**) right from the start of my journey till the very end.

Priya Vinayak

Abstract

The World Health Organization recognizes heavy metal toxicity arising from contaminated water supplies as a significant challenge affecting millions of people worldwide, especially in rapidly developing economies of Asia. The maximum permissible limit for heavy metals has been identified as 3 ppb for Cd^{2+}, 10 ppb for Pb^{2+}, 2000 ppb for Cu^{2+}, 1 ppb for Hg^{2+} and 3000 ppb Zn^{2+} and the exposure above these limit can cause serious health hazards in humans. Henceforth, tracking the concentration of these heavy metal ions in water samples (drinking water and effluent discard) is of utmost importance. The conventional techniques for detecting heavy metal ions in water samples involve inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS), atomic absorption spectroscopy, and chemiluminescence, which have been used in the lab for efficient sensing of heavy metal in the water and biological samples. However, these techniques require trained personnel, costly equipment, and a longer turnaround time. Further, these techniques cannot be currently used for onsite, real-time monitoring. On the other hand, electrochemical sensors have been used for the last two decades to sense heavy metal ions in water samples. The Environmental Protection Agency recommends tracing the amount of heavy metals in water. The electrochemical sensor consists of 2 important components: the sensing layer and the transducer. Oxide layers, polymers, 2D nanomaterials, carbon nanotubes, graphene, chalcogenide, and dichalcogenide are the most popular sensing layers for detecting heavy metal ions. Chalcognedies and dichalcogenide materials are known to stable in harsh chemical environments and, hence, were chosen for the detection application in this dissertation. The transducing structure should be stable in the chemical environment. The most commonly used are ion-selective electrodes, field effect transistors, colorimetric,

fluorescent, and surface-enhanced Raman scattering. This dissertation focuses on synthesizing, depositing, and fabricating different transducing devices using chalcogenide and dichalcogenide sensing films. Ion selective electrodes, electrolyte insulator semiconductor capacitors, and extended gate field effect transistor devices were fabricated using chalcogenide and dichalcogenide materials. Nanoheterostructures composed of chalcogenides to sense Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} and Pb^{2+} ions in water samples in low ppb regime.

सार

विश्व स्वास्थ्य संगठन दूषित जल आपूत से उत्पन्न होने वाली भारी धातु विषाक्तता को दुनिया भर में लाखों लोगों को प्रभावित करने वाली एक महत्वपूर्ण चुनौती के रूप में मानता है, खासकर एशया की तेजी से विकसित हो रही अर्थव्यवस्थाओं में। भारी धातुओं के लिए अधकतम अनुमेय सीमा को Cd^{2+} के लिए $3\,ppb$, $Pb^{2+)}$ के लिए $10\,ppb$ के रूप में पहचाना गया है। , $2000\,ppb$ के लिए Cu^{2+}, $1\,ppb$ के लिए Hg^{2+} और $3000\,ppb$ Zn^{2+} और इन सीमा से ऊपर का जोखिम मनुष्यों में गंभीर स्वास्थ्य खतरे पैदा कर सकता है। अब से, पानी के नमूनों (पीने के पानी और अपशष्ट जल) में इन भारी धातु आयनों की सांद्रता पर नज़र रखना अत्यंत महत्वपूर्ण है। पानी के नमूनों में भारी धातु आयनों का पता लगाने के लिए पारंपरिक तकनीकों में प्रेरक रूप से युग्मित प्लाज्मा मास स्पेक्ट्रोस्कोपी (आईसीपी–एमएस), परमाणु अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी और केमिलुमिनसेंस का उपयोग पानी और जैविक नमूनों में भारी धातु के कुशल संवेदन के लिए प्रयोगशाला में किया गया है। हालाँकि, इन तकनीकों के लिए प्रशक्षत कर्मियों, महंगे उपकरण और लंबे समय तक काम करने की आवश्यकता होती है। इसके अलावा, इन तकनीकों का उपयोग वर्तमान में ऑनसाइट, वास्तविक समय की निगरानी के लिए नहीं किया जा सकता है। दूसरी ओर, पानी के नमूनों में भारी धातु आयनों को समझने के लिए पिछले दो दशकों से इलेक्ट्रोकेमिकल सेंसर का उपयोग किया जा रहा है। पर्यावरण संरक्षण एजेंसी पानी में भारी धातुओं की मात्रा का पता लगाने की सिफारिश करती है। इलेक्ट्रोकेमिकल सेंसर में 2 महत्वपूर्ण घटक होते हैं, सेंसिंग परत और ट्रांसड्यूसर। भारी धातु धातु आयनों का पता लगाने के लिए ऑक्साइड परतें, पॉलिमर, 2डी नैनोमटेरियल्स, कार्बन नैनोट्यूब, ग्राफीन, चाल्कोजेनाइड और डाइक्लोजेनाइड सबसे लोकप्रिय रूप से उपयोग की जाने वाली सेंसिंग परतें हैं। चाल्कोग्नेडीज़ और डाइक्लोग्नेडीज़ सामग्री कठोर रासायनिक वातावरण को बनाए रखने के लिए जानी जाती है और इसलिए उन्हें इस शोध प्रबंध में पता लगाने के अनुप्रयोग के लिए चुना गया था। रासायनिक को पठनीय सिग्नल में स्थानांतरित करने के लिए ट्रांसड्यूसिंग संरचना के लिए परिष्कृत डजाइन की आवश्यकता होती है और इसे रासायनिक वातावरण को भी बनाए रखना चाहिए। सबसे अधक इस्तेमाल किया जाने वाला आयन चयनात्मक इलेक्ट्रोड, क्षेत्र प्रभाव ट्रांजिस्टर, वर्णमित, फ्लोरोसेंट और सतह–संवधत रमन बिखराव। यह शोध प्रबंध चाल्कोजेनाइड और डाइक्लोजेनाइड सेंसिंग फिल्मों का उपयोग करके विभन्न ट्रांसड्यूसिंग उपकरणों को संश्लेषित करने, जमा करने और निर्माण करने पर केंद्रित है। आयन चयनात्मक इलेक्ट्रोड, इलेक्ट्रोलाइट इंसुलेटर सेमीकंडक्टर कैपेसिटोसर, और विस्तारित गेट फील्ड प्रभाव ट्रांजिस्टर उपकरणों को चाल्कोजेनाइड और डाइक्लोजेनाइड सामग्रियों का उपयोग करके निर्मित किया गया था, और चाकोजेनाइड्स से बने नैनोहेटेरोस्ट्रक्चर को Cd^{2+}, Cu^{2+} को समझने के लिए बनाया गया था। कम पीपीबी शासन में पानी के नमूनों में, Hg^{2+} और Pb^{2+} आयन।

ਸਾਰ

ਵਿਸ਼ਵ ਸਿਹਤ ਸੰਗਠਨ ਦੂਸ਼ਿਤ ਪਾਣੀ ਦੀ ਸਪਲਾਈ ਤੋਂ ਪੈਦਾ ਹੋਣ ਵਾਲੀ ਭਾਰੀ ਧਾਤੂ ਦੇ ਜ਼ਹਿਰੀਲੇਪਣ ਨੂੰ ਵਿਸ਼ਵ ਭਰ ਦੇ ਲੱਖਾਂ ਲੋਕਾਂ ਨੂੰ ਪ੍ਰਭਾਵਿਤ ਕਰਨ ਵਾਲੀ ਇੱਕ ਮਹੱਤਵਪੂਰਨ ਚੁਣੌਤੀ ਵਜੋਂ ਮਾਨਤਾ ਦਿੰਦਾ ਹੈ, ਖਾਸ ਕਰਕੇ ਏਸ਼ੀਆ ਦੀਆਂ ਤੇਜ਼ੀ ਨਾਲ ਵਿਕਾਸਸ਼ੀਲ ਅਰਥਵਿਵਸਥਾਵਾਂ ਵਿੱਚ। ਭਾਰੀ ਧਾਤਾਂ ਲਈ ਅਧਿਕਤਮ ਅਨੁਮਤੀਯੋਗ ਸੀਮਾ ਦੀ ਪਛਾਣ Cd^{2+} ਲਈ $3\,ppb$, Pb^{2+} ਲਈ $10\,ppb$ ਵਜੋਂ ਕੀਤੀ ਗਈ ਹੈ। Cu^{2+} ਲਈ $2000\,ppb$, Hg^{2+} ਅਤੇ $3000\,ppb$ ਲਈ $1\,ppb$, Zn^{2+} ਅਤੇ ਇਹਨਾਂ ਸੀਮਾ ਤੋਂ ਵੱਧ ਐਕਸਪੋਜਰ ਮਨੁੱਖਾਂ ਵਿੱਚ ਗੰਭੀਰ ਸਿਹਤ ਖਤਰੇ ਦਾ ਕਾਰਨ ਬਣ ਸਕਦੇ ਹਨ। ਇਸ ਤੋਂ ਬਾਅਦ, ਪਾਣੀ ਦੇ ਨਮੂਨਿਆਂ (ਪੀਣ ਵਾਲੇ ਪਾਣੀ ਅਤੇ ਗੰਦੇ ਪਾਣੀ ਨੂੰ ਛੱਡਣਾ) ਵਿੱਚ ਇਹਨਾਂ ਭਾਰੀ ਧਾਤੂ ਆਇਨਾਂ ਦੀ ਗਾੜ੍ਹਾਪਣ ਨੂੰ ਟਰੈਕ ਕਰਨਾ ਬਹੁਤ ਮਹੱਤਵਪੂਰਨ ਹੈ। ਪਾਣੀ ਦੇ ਨਮੂਨਿਆਂ ਵਿੱਚ ਭਾਰੀ ਧਾਤੂ ਆਇਨਾਂ ਦੀ ਖੋਜ ਲਈ ਰਵਾਇਤੀ ਤਕਨੀਕਾਂ ਵਿੱਚ ਪ੍ਰੇਰਕ ਤੌਰ 'ਤੇ ਜੋੜੀ ਗਈ ਪਲਾਜ਼ਮਾ ਮਾਸ ਸਪੈਕਟ੍ਰੋਸਕੋਪੀ (ICP-MS), ਪ੍ਰਮਾਣੂ ਸਮਾਈ ਸਪੈਕਟ੍ਰੋਸਕੋਪੀ ਅਤੇ ਕੈਮਿਲਿਊਮਿਨਸੈਂਸ ਦੀ ਵਰਤੋਂ ਪਾਣੀ ਅਤੇ ਜੈਵਿਕ ਨਮੂਨਿਆਂ ਵਿੱਚ ਭਾਰੀ ਧਾਤੂ ਦੀ ਕੁਸ਼ਲ ਸੰਵੇਦਨਾ ਲਈ ਲੈਬ ਵਿੱਚ ਕੀਤੀ ਗਈ ਹੈ। ਹਾਲਾਂਕਿ, ਇਹਨਾਂ ਤਕਨੀਕਾਂ ਲਈ ਸਿਖਿਅਤ ਕਰਮਚਾਰੀਆਂ, ਮਹਿੰਗੇ ਸਾਜ਼ੋ-ਸਾਮਾਨ ਅਤੇ ਲੰਬੇ ਸਮੇਂ ਦੀ ਲੋੜ ਹੁੰਦੀ ਹੈ। ਇਸ ਤੋਂ ਇਲਾਵਾ, ਇਹਨਾਂ ਤਕਨੀਕਾਂ ਨੂੰ ਵਰਤਮਾਨ ਵਿੱਚ ਆਨਸਾਈਟ, ਰੀਅਲ-ਟਾਈਮ ਨਿਗਰਾਨੀ ਲਈ ਨਹੀਂ ਵਰਤਿਆ ਜਾ ਸਕਦਾ ਹੈ। ਦੂਜੇ ਪਾਸੇ, ਪਾਣੀ ਦੇ ਨਮੂਨਿਆਂ ਵਿੱਚ ਭਾਰੀ ਧਾਤੂ ਆਇਨਾਂ ਨੂੰ ਸਮਝਣ ਲਈ ਪਿਛਲੇ ਦੋ ਦਹਾਕਿਆਂ ਤੋਂ ਇਲੈਕਟ੍ਰੋਕੈਮੀਕਲ ਸੈਂਸਰਾਂ ਦੀ ਵਰਤੋਂ ਕੀਤੀ ਜਾ ਰਹੀ ਹੈ। ਵਾਤਾਵਰਣ ਸੁਰੱਖਿਆ ਏਜੰਸੀ ਪਾਣੀ ਵਿੱਚ ਭਾਰੀ ਧਾਤਾਂ ਦੀ ਮਾਤਰਾ ਨੂੰ ਟਰੇਸ ਕਰਨ ਦੀ ਸਿਫ਼ਾਰਸ਼ ਕਰਦੀ ਹੈ। ਇਲੈਕਟ੍ਰੋਕੈਮੀਕਲ ਸੈਂਸਰ ਵਿੱਚ 2 ਮਹੱਤਵਪੂਰਨ ਭਾਗ, ਸੈਂਸਿੰਗ ਲੇਅਰ ਅਤੇ ਟ੍ਰਾਂਸਡਿਊਸਰ ਹੁੰਦੇ ਹਨ। ਆਕਸਾਈਡ ਪਰਤਾਂ, ਪੌਲੀਮਰ, 2D ਨੈਨੋਮੈਟਰੀਅਲ, ਕਾਰਬਨ ਨੈਨੋਟਿਊਬ, ਗ੍ਰਾਫੀਨ, ਚੈਲਕੋਜੀਨਾਈਡ ਅਤੇ ਡਾਇਕਲਕੋਜੀਨਾਈਡ ਭਾਰੀ ਧਾਤੂ ਧਾਤੂ ਆਇਨਾਂ ਦੀ ਖੋਜ ਲਈ ਸਭ ਤੋਂ ਵੱਧ ਵਰਤੀਆਂ ਜਾਣ ਵਾਲੀਆਂ ਸੈਂਸਿੰਗ ਪਰਤਾਂ ਹਨ। ਚੈਲਕੋਗਨੇਡੀਜ਼ ਅਤੇ ਡਾਇਕਲਕੋਜੈਂਡੀਜ਼ ਸਮੱਗਰੀ ਕਠੋਰ ਰਸਾਇਣਕ ਵਾਤਾਵਰਣ ਨੂੰ ਕਾਇਮ ਰੱਖਣ ਲਈ ਜਾਣੀਆਂ ਜਾਂਦੀਆਂ ਹਨ ਅਤੇ ਇਸ ਲਈ ਇਸ ਖੋਜ ਨਿਬੰਧ ਵਿੱਚ ਖੋਜ ਐਪਲੀਕੇਸ਼ਨ ਲਈ ਚੁਣਿਆ ਗਿਆ ਸੀ। ਰਸਾਇਣਕ ਨੂੰ ਪੜ੍ਹਨਯੋਗ ਸਿਗਨਲ ਵਿੱਚ ਟਰਾਂਸਡਕਸ਼ਨ ਲਈ ਟਰਾਂਸਡਿਊਸਿੰਗ ਢਾਂਚੇ ਨੂੰ ਵਧੀਆ ਡਿਜ਼ਾਈਨ ਦੀ ਲੋੜ ਹੁੰਦੀ ਹੈ ਅਤੇ ਰਸਾਇਣਕ ਵਾਤਾਵਰਣ ਨੂੰ ਵੀ ਕਾਇਮ ਰੱਖਣਾ ਚਾਹੀਦਾ ਹੈ। ਸਭ ਤੋਂ ਵੱਧ ਵਰਤੇ ਜਾਣ ਵਾਲੇ ਆਇਨ ਚੋਣਵੇਂ ਇਲੈਕਟ੍ਰੋਡਸ, ਫੀਲਡ ਇਫੈਕਟ ਟਰਾਂਜ਼ਿਸਟਰ, ਕਲੋਰੀਮੈਟ੍ਰਿਕ, ਫਲੋਰੋਸੈਂਟ ਅਤੇ ਸਤਹ-ਵਧੇ ਹੋਏ ਰਮਨ ਸਕੈਟਰਿੰਗ। ਇਹ ਖੋਜ ਨਿਬੰਧ ਚੈਲਕੋਜੀਨਾਈਡ ਅਤੇ ਡਾਇਕਲਕੋਜੀਨਾਈਡ ਸੈਂਸਿੰਗ ਫਿਲਮਾਂ ਦੀ ਵਰਤੋਂ ਕਰਦੇ ਹੋਏ ਵੱਖ-ਵੱਖ ਟ੍ਰਾਂਸਡਿਊਸਿੰਗ ਯੰਤਰਾਂ ਨੂੰ ਸਿੰਥੇਸਾਈਜ਼ ਕਰਨ, ਜਮ੍ਹਾ ਕਰਨ ਅਤੇ ਬਣਾਉਣ 'ਤੇ ਕੇਂਦਰਿਤ ਹੈ। ਆਇਨ ਸਿਲੈਕਟਿਵ ਇਲੈਕਟ੍ਰੋਡਸ, ਇਲੈਕਟੋਲਾਈਟ ਇੰਸੂਲੇਟਰ ਸੈਮੀਕੰਡਕਟਰ ਕੈਪੈਸੀਟੋਸਰ, ਅਤੇ ਐਕਸਟੈਂਡਡ ਗੇਟ ਫੀਲਡ ਇਫੈਕਟ ਟਰਾਂਜ਼ਿਸਟਰ ਯੰਤਰਾਂ ਨੂੰ ਚੈਲਕੋਜੀਨਾਈਡ ਅਤੇ ਡਾਇਕਲਕੋਜੀਨਾਈਡ ਸਮੱਗਰੀ ਦੀ ਵਰਤੋਂ ਕਰਕੇ ਬਣਾਇਆ ਗਿਆ ਸੀ, ਅਤੇ Cd^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} ਨੂੰ ਸਮਝਣ ਲਈ ਚੈਲਕੋਜੀਨਾਈਡਾਂ ਨਾਲ ਬਣੇ ਨੈਨੋਹੇਟਰੋਸਚਰਜ਼, ਘੱਟ ppb ਪ੍ਰਣਾਲੀ ਵਿੱਚ ਪਾਣੀ ਦੇ ਨਮੂਨਿਆਂ ਵਿੱਚ Hg^{2+} ਅਤੇ Pb^{2+} ਆਇਨ।

Contents

List of Figures

List of Tables