

MỤC LỤC

KHOA HỌC XÃ HỘI VÀ NHÂN VĂN

- A study on factors influencing learners' satisfactions at Global INEX Chinese Center
Nghiên cứu các nhân tố ảnh hưởng đến sự thỏa mãn của người học
tại Trung tâm tiếng Trung Global INEX Lê Thị Khánh Ly 3
Võ Thị Hoài Trâm
- Integrating problem - based learning into a CDIO approach
for enhancing collaborative problem - solving skills:
A case study of the System Integration course
Tích hợp phương pháp học dựa trên vấn đề vào hướng tiếp cận CDIO
nhằm nâng cao kỹ năng giải quyết vấn đề cộng tác:
Một nghiên cứu trong môn học Tích hợp Hệ thống Hà Thị Như Hằng 11
Nguyễn Thị Anh Đào
Nguyễn Đức Mậu
Bùi Đức Anh
- Phục dựng lễ hội điện Trường Bà ở huyện Trà Bồng, tỉnh Quảng Ngãi:
Nhìn từ quan điểm lý thuyết *Sáng tạo truyền thống*
The restoration of Truong Ba temple festival in Tra Bong District, Quang Ngai Province:
A view from Tradition Invention theory Phan Thùy Giang 20
- Agglomeration economies and new economic geography: A review
Đánh giá về lý thuyết hội tụ kinh tế và tân địa lý kinh tế Hoàng Thanh Hiền 27
- Một số giải pháp nhằm tăng cường thu hút khách
đến các điểm di tích lịch sử, văn hóa tại tỉnh Quảng Ngãi
Some solutions to attract visitors to the historical
and cultural sites in Quang Ngai province Lê Hồng Vương 33

KHOA HỌC KỸ THUẬT VÀ CÔNG NGHỆ

- Nghiên cứu xử lý thuốc nhuộm xanh methylen trong dung dịch nước
bằng vật liệu hấp phụ từ tính từ đất sét và bã cà phê
Removal of methylene blue from aqueous solutions
using magnetic composite prepared from natural clay and spent coffee grounds Lê Văn Thuận 42
Trần Đại Lâm
Trần Thị Kiều Ngân
Bùi Quang Dũng
Lê Thị Thanh Nhi
Lê Hoàng Sinh
- Effect of paint coating on the stress induced by laser ablation at high
energy intensity Nguyễn Thị Phương Thảo 54
Ảnh hưởng của lớp sơn bảo vệ lên độ lớn ứng suất gây nên bởi quá trình phá hủy
bằng tia laser tại mức năng lượng cao
- Transmutation of minor actinides in a prototype 600 MWt SFR
Chuyển hóa minor actinide trong lò phản ứng SFR công suất 600 MWt Trần Hoài Nam 58
Yasuyoshi Kato
Hoàng Văn Khánh
Hoàng Sỹ Minh Tuấn
Cao Văn Chung
Hoàng Thanh Phi Hùng

| | | |
|---|--|----|
| Phương pháp hiệu chỉnh màu sắc cho nhiều máy ảnh Color correction method for multi-cameras | Nguyễn Anh Nhật Nguyễn Lê Mai Duyên | 63 |
| Kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian ứng dụng trong nghiên cứu quá trình shock gây nên bởi tia laser trong môi trường chất lỏng Time-resolved photoelasticity imaging technique for studying under-liquid laser-induced shock process | Nguyễn Thị Phương Thảo Nguyễn Văn Yên Rie Tanabe Yoshiro Ito | 71 |
| Nghiên cứu chế tạo màng Cu_2O trên đế đồng bằng phương pháp oxi hóa nhiệt Preparation of Cu_2O thin films on copper substrates by thermal oxidation method | Trần Thị Hà Nguyễn Thị Huyền Trang Nguyễn Mạnh Hồng Nguyễn Việt Tuyên Hồ Khắc Hiếu | 78 |
| Phương pháp điều chế giảm điện áp điểm kết nối chung cho bộ biến tần ma trận A modulation method to reduce common-mode voltage for matrix converters | Nguyễn Hữu Nhân Võ Tuấn Đương Tấn Quốc | 82 |

KHOA HỌC TỰ NHIÊN

| | | |
|--|---|-----|
| Tính chất hàm phổ trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử - phonon: Sự hình thành trạng thái điện môi exciton Spectral properties in the extended Falicov-Kimball model involving the electron-phonon interaction: Excitonic insulator state formation | Đỗ Thị Hồng Hải Phan Văn Nhâm | 89 |
| Giản đồ pha trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử - phonon Phase diagram of excitonic condensation state in the extended Falicov-Kimball model involving the electron-phonon interaction | Đỗ Thị Hồng Hải Phan Văn Nhâm | 95 |
| Vị trí năng lượng của các ion Lanthanide hóa trị hai trong vật liệu $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ Location of energy level of the divalent Lanthanide ions in $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ phosphors | Hồ Văn Tuyên | 101 |
| Một số tính chất của thanh nano ZnO chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt Some properties of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method | Trần Thị Hà Nguyễn Thị Diệu Thu Đur Thị Xuân Thảo Lê Đắc Tuyên Nguyễn Mạnh Hồng Mai Hồng Hạnh Phạm Văn Thành Sái Công Doanh Hồ Khắc Hiếu Nguyễn Việt Tuyên | 106 |
| Thành phần hóa học chủ yếu của một số loài thực vật thuộc chi Viễn chí (Polygala) Major chemical components of Polygala medicinal plants | Nguyễn Huỳnh Phương Thảo Nguyễn Thành Trung Nguyễn Huy Thuận | 110 |

A study on factors influencing learners' satisfaction at Global INEX Chinese Center

Nghiên cứu các nhân tố ảnh hưởng đến sự thoả mãn của người học tại Trung tâm tiếng Trung Global INEX

Lê Thị Khánh Ly^{a,*}, Võ Thị Hoài Trâm^a
Khanh-Ly Le^{a,*}, Hoai-Tram Vo^a

^a*Khoa Đào tạo Quốc tế, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
International School, DuyTan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam*

(Ngày nhận bài: 27/7/2018, ngày phản biện xong: 10/9/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Abstract

This study attempts to examine the relationship between service quality dimensions and overall service quality (curriculum, reputation, responsiveness, facilities, empathy, costs, competence) and students' satisfaction at Global INEX Chinese Center. Furthermore, this study is also to examine critical factors in service quality dimensions that contributes most to the satisfaction of the students. This study was conducted using a set of questionnaires distributed to 140 learners from Global INEX Chinese Center. The empirical results of this study can support this Chinese Center in observing, assessing, simultaneously improving its service quality.

Keywords: Service quality, foreign language center, customer satisfaction.

Tóm tắt

Nghiên cứu này nỗ lực để tìm hiểu mối quan hệ giữa các nhân tố tạo nên chất lượng dịch vụ giáo dục (như là chương trình đào tạo, danh tiếng, sự nhiệt tình, cơ sở vật chất, sự thấu cảm, chi phí và năng lực) và sự hài lòng của học viên tại trung tâm tiếng Trung Global INEX. Hơn nữa, nghiên cứu này cũng tìm hiểu những nhân tố then chốt tạo ra sự thoả mãn của học viên khi sử dụng dịch vụ giáo dục tại đây. Nghiên cứu được thực hiện bằng việc khảo sát 140 học viên đang học tập tại trung tâm. Kết quả của nghiên cứu có thể được sử dụng để cung cấp thông tin cho trung tâm trong việc quan sát, đánh giá và cải thiện chất lượng dịch vụ của họ.

Từ khóa: Chất lượng dịch vụ, trung tâm ngoại ngữ, sự thoả mãn của khách hàng.

1. Introduction

According to the latest statistics, the General Statistics Office released that Chinese tourists traveling to Vietnam are on the increase in recent years. Specifically, in the first four months of 2017, there are about 4.2 million international travelers in the country and there are more than 1.2 million Chinese travelers among them. On

average, every 10 international travelers, there are about 3.5 Chinese visitors. The number of Chinese visitors is 1.7 times higher than the number of Korean visitors to Vietnam (the second largest tourist market in Vietnam) and 4.6 times more than the number of visitors from Japan. This year was recorded to set a new record in the tourism market with an increase of 61.1% compared with

the same period in 2016, which implied that the strong growth of Vietnam's tourism is due largely to the contribution of Chinese tourists.

Besides, the context of the world today is the whirlwind of globalization. Human resource competition arises among nations. Human resources from other countries will enter the Vietnamese market and compete directly with the Vietnamese employees and vice versa. This creates a diversity in the labor market, thus businesses are more demanding of their human resources. Especially if employees can use multiple languages, companies absolutely give priority to them over the employees who do not speak any foreign languages.

Based on the above facts, I chose the topic: "A study on factors influencing learner's satisfaction at Global INEX Center".

Global INEX Co., Ltd. was established and operated in 2012 with occupations related to tourist services. Until 2016 the company began to specialize in the field of education and acted as a Chinese Language Center. Mr. Ly Tong Lam is the founder of Global INEX Chinese Center. He is a native of Taiwan but has lived and worked in Vietnam for over 10 years. During his first seven years in Vietnam, Mr. Ly had to learn Vietnamese as one of his job's requirements. Through the process of learning hard to become proficient in Vietnamese, he has accumulated a lot of experience in learning a new foreign language. In particular, Mr. Ly grasped the similarities between Chinese and Vietnamese. After learning Vietnamese fluently, Mr. Ly launched the idea of setting up Global INEX Center to support Vietnamese students to access Chinese in a new way from his experience. Currently, the Center owns two teaching establishments:

Establishment 1: 45 - 47 Le Quy Don street, Binh Thuan ward, Hai Chau district, Da Nang

Establishment 2: 72 Ham Nghi street, Thac Gian ward, Thanh Khe district, Da Nang city.

Each establishment is equipped with air conditioning system, sound system to support learners in learning process, lighting system, projector, furniture to serve up to 25 students per

class (in accordance with the quality standards prescribed by Vietnamese law). The registration office of the Center is located at establishment 2, all registration procedures are carried out at this location. The counselor supports enrollment and pre - entry tests.

2. Literature review

2.1. Service, educational service, service quality and customer satisfaction

2.1.1. Definition of service

Services are deeds, processes, and performances to create value for customers to meet the need and expectations of customers. Quinn and Gagnon [1] also define services by exclusion. According to them, "Services are actually all those economic activities in which the primary output is neither a product nor a construction." Shortcomings of this definition are apparent. It can classify non - exchange economic activities – activities done for oneself, for example - as services, and it does not explain why construction activities cannot be services.

Gronroos [2] defines a service as "a process consisting of a series of more or less intangible activities that normally, but not necessarily always, take place in interactions between the customer and service employee and/or physical resources or goods and/or systems of the service provider, which are provided as solutions to customer problems." Unlike other definitions, this definition is also concerned about the objective of the exchange. However, this definition also cannot identify services unequivocally because it is fuzzy – "more or less", "normally, but not necessarily", and it provides room for exceptions - "and/or".

Kotler et al [3] define services by combining the acts - based and ownership - based definitions. According to them, a service "is any act or performance one party can offer to another that is essentially intangible and does not result in the ownership of anything". This definition combines the two definitions in such a way that it will classify fewer kinds of exchanges as services than will be classified by each of the definitions.

There are plenty of the definitions of services from previous researches, but in this research,

the service defined by Zeithaml, V. A. & Bitner [4] is adequate and appropriate.

2.1.2. Educational service

Education in its broadest sense is any act or experience that has a formative effect on the mind, character or physical ability of an individual. It is the process by which society deliberately transmits its accumulated knowledge, skills and values from one generation to another through institution. [5]

Education also has the same characteristics as all other services that are invisible, people can consume immediately. However, educational services have some characteristics that other services do not. They can “stock” into personal knowledge and become knowledgeable. They have a social attribute that other goods and services (collectively called “products”) do not have, and educational services can be classified as commodities of a public nature. [6]

2.1.3. Service quality

Service quality has become a major area of attention during the past few decades for managers, researchers, practitioners because of its huge impact on business performance of firms. According to Brown and Swartz, customers prefer and value companies that provide high service quality. Thus, the attainment of quality in products and services has become a drive concern of the 1980s. Customers judge service quality relative to what they want by comparing their perceptions of service experiences with their expectations of what the service performance should be. Marketers described and measured only quality with tangible goods, whereas quality in services was largely undefined and un-researched.

Service quality is viewed as a form of attitude representing a long - run overall evaluation. Maintaining service quality at certain level and improving service quality must be life - time efforts to those companies who desire life - time prosperity in customers’ heart. Gronroos in this line of propositions defined service quality as a difference between customer expectations of “what they want” and their perceptions of “what they get”.

2.1.4. Customer satisfaction

Those who buy goods or services provided by companies are customers. In other words, a customer is a stakeholder of an organization who provides payment in exchange for the offer provided to him by the organization with the aim of fulfilling a need and to maximize satisfaction. Sometimes the term customer and consumer are confusing. A customer can be a consumer, but a consumer may not necessarily be a customer. Another author explained this difference, i.e. a customer is the person who does the buying of the products and the consumer is the person who ultimately consumes the product [7].

During consumption, customers experience the product performance and compare it to their expected product performance level. Satisfaction judgments are then formed based on this comparison. The resulting judgment is labeled positive disconfirmation if the performance is better than expected, negative disconfirmation if it is worse than expected, and simple confirmation if it is as expected. In short, customers evaluate product performance by comparing what they expected with what they believe they received.

2.2. Previous research on educational service quality

The study of Mandy Kruger [8]: “Student Satisfaction at the University of Twente” found that overall bachelor students indicate receiving adequate service in the categories of teachers, facilities, student life and support services. Only the curriculum stands out as a dissatisfying factor influencing students’ satisfaction negatively. This can be explained by the exceptionally high expectations students’ hold of the curriculum prior to beginning their program.

The study of Ashim Kayastha [9] “A study of graduate satisfaction towards service quality of university in Thailand” examined satisfaction of graduate students among higher education in Thailand. The study focuses on a variety of service quality factors such as non - academic aspects, academic aspects, design, delivery and assessment, group size, program issues, reputation and access.

The study of Wei Yu [10]: “Improving Customer Case Compass Foreign Language Training Centre, China” was to investigate the present level of customer satisfaction with language training institutes and find out any possible areas of improvement”. This thesis will discuss and analyze the factors that influence the customer’s level of satisfaction and assist the case company to analyze the current situation and identify any existing problems with their services.

Research by Tran Xuan Kien [11]: “Quality

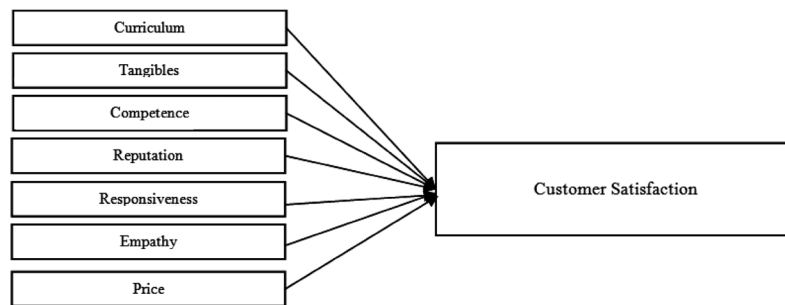


Figure 1. Proposed research model

Curriculum refers to the means and materials with which students will interact for the purpose of achieving identified educational outcomes. [12]

Educational Facilities means any building used for instruction of enrolled students, including but not limited to any day - care center, nursery school, public or private school, college, university, medical school, law school, or career and technical education school. [13]

Competence: Possession of the required skills and knowledge to perform the service, knowledge and skill of the contact and support personnel, research capability of the organization. [5]

Reputation: The term refers to the observers’ collective judgments of a corporation based on assessments of financial, social and environmental impacts attributed to the corporation over time.

Responsiveness willingness or readiness of employees to provide service, timeliness of service such as mailing a transaction slip immediately, calling the customer back quickly, giving prompt. [14]

Empathy: Caring, individualized attention the

assessment of training quality at the University of Economics and Business Administration - Thai Nguyen University”.

With this topic, the author presents the main factors affecting the students’ satisfaction with the quality of training of the school such as: facilities, the interest of the school to students, team lecturers, the enthusiasm of the staff and lecturers, the ability to implement commitments.

2.3. Proposed research model

firm provides its customers. [5]

Cost: The definition of Price according to Philip Kotler is: “Cost is the amount of money charged for a product or service.” Broadly, price is the total amount that being exchange by the customer to obtain a benefit of the product or service owning.

3. Research methodology

3.1. Qualitative research

Qualitative research is a type of exploration in which information is collected in qualitative form through discussion and interpretation [6]. The results of qualitative research are the basis for the development of a quantitative research questionnaire. Information derived from discussions with research subjects will be synthesized and is the basis for the adjustment and addition of measurement variables. Scales inherited from previous studies, however, different products and services as well as markets in different countries will have different characteristics. Therefore, the results will be synthesized and adjusted to suit the conditions at the research place. The information to be collected:

- Determine the reasonableness of factors that affect student satisfaction at Global INEX Center.
- Investigate additional factors that affect satisfaction
- Adjust the terms and questions in the questionnaire based on the available scales with clear word and well understood by the interviewees.

In addition, the survey conducted to group of 10 students who are learning at Global INEX Center to evaluate scales and questionnaire by convenient sampling method.

In the process of verifying and supplementing the scale, conducting to interview the following experts.

The official scale in the research model consists of seven influencing factors and 32 observational variables. This result will be used for the next quantitative study period.

Table 1. Adjustment scale from qualitative research

| Variables | | Items | Codes |
|-----------------------|---|---|-------|
| Curriculum | 1 | Orientation of programs, Course content | Cur1 |
| | 2 | Degree to which objectives of programs are explained to students | Cur2 |
| | 3 | Level and difficulty of subject content | Cur3 |
| | 4 | Extra-curricular activities are offered to students | Cur4 |
| | 5 | Student Workload | Cur5 |
| Tangibles/ Facilities | 1 | Clean, spacious, well-equipped classrooms | EF1 |
| | 2 | Lighting in the classrooms | EF2 |
| | 3 | Availability for parking | EF3 |
| | 4 | The appearance of the campus of buildings and ground | EF4 |
| | 5 | The quality of Sound system | EF5 |
| Competence | 1 | Academic credentials of professors | Com1 |
| | 2 | Professors are friendly and courteous | Com2 |
| | 3 | Communication skills: courses are well taught | Com3 |
| | 4 | Appearance of professors | Com4 |
| Reputation | 1 | Academic reputation, reputation of program of study | Rep1 |
| | 2 | Well-rounded education | Rep2 |
| | 3 | Teaching capability of lecturers/proficiency | Rep3 |
| | 4 | Lecturers sincere interest in solving student's problem | Rep4 |
| | 5 | The teaching certificates of foreign teachers | Rep5 |
| Responsiveness | 1 | Students are informed promptly of changes | Res1 |
| | 2 | Fast, hassle-free registration process | Res2 |
| | 3 | Capacity to solve problems when they arise | Res3 |
| | 4 | Queries are dealt with efficiently and promptly | Res4 |
| | 5 | Availability of staff for student consultation | Res5 |
| Empathy | 1 | Staff are willing to give students individual attention | Emp1 |
| | 2 | Administration has students' best interest at heart | Emp2 |
| | 3 | The extent to which lecturers are sympathetic and supportive to the needs of students | Emp3 |
| | 4 | Be fair and unbiased in their treatment of individuals students | Emp4 |
| | 5 | Opening time of classrooms to the students | Emp5 |
| Costs | 1 | A variety of Scholarship are offered to students | C1 |
| | 2 | The tuition is reasonable | C2 |
| | 3 | The miscellaneous service charges are reasonable | C3 |

| | | | |
|-----------------------|---|--|-----|
| Customer Satisfaction | 1 | I am satisfied with my decision to attend this Center | CS1 |
| | 2 | If have a choice to do it all over again, I still will enroll in this Center | CS2 |
| | 3 | I will recommend this language center to my friends/ relatives | CS3 |

3.2. Quantitative research

Preliminary quantitative studies were conducted to assess the reliability of scales and adjust them to suit the actual situation. This study was conducted by using a questionnaire with a 5 - level Likert scale to measure the importance of factors derived from qualitative research. The preliminary sample size was 20 samples and selected by a convenient sampling method. Data collected from this study were tested by Cronbach’s Alpha reliability analysis to remove variables with a correlation coefficient less than 0.3 and adjusting the variables in the questionnaire for next research. The sample was collected from 20 students in a Chinese class.

4. Results

4.1. Cronbach’s Alpha reliability test

Table 2. Cronbach’s Alpha coefficient

| | Cronbach’s Alpha | Number of items |
|-----------------------|------------------|-----------------|
| Curriculum | .809 | 4 |
| Tangibles | .880 | 5 |
| Competence | .918 | 4 |
| Reputation | .855 | 5 |
| Responsiveness | .843 | 5 |
| Empathy | .909 | 5 |
| Cost | .873 | 3 |
| Customer Satisfaction | .902 | 3 |

After performing Cronbach’s Alpha tests for seven independent variables and one dependent variable in the research model, all variables had a Cronbach’s Alpha coefficient of 0.6 and no variables were excluded. Thus, the Cronbach’s Alpha test model has seven independent factor scales (32 observed variables) and one dependent variable (3 observed variables).

4.2. EFA analysis

In the first EFA analysis, removing the 3

observed variables: Com1, C3, Rep3 because they did not have any value appearing at any new factor. This proves that these observed variables do not load up to factor loadings greater than or equal to 0.55 on the matrices that should be rejected (Sample size is 140 patterns, so factor loadings ≥ 0.55). This suggests that these variables are not statistically significant in this research.

In the second EFA analysis, removing the 3 observed variables: Com4, Emp5, Emp4 because they did not have any value appearing at any new component. This proves that these variables do not load up to factor loadings greater than or equal to 0.55 on the matrices that should be rejected (Sample size is 140 patterns, so factor loadings ≥ 0.5). This suggests that these variables are not statistically significant in this research.

In the third EFA analysis, uploaded elements are grouped into 3 components, no visible variables appear in the two components, or no components appear (no loading factor). Variables have factor loadings greater than or equal to 0.55.

The Cronbach’s Alpha of all variables is more than 0.3 and Total Cronbach’s Alpha is 0.901 (more than 0.7 is right), this indicates that the newly established factors are highly reliable and they can be included in the adjustment model.

4.3. Adjusted models

After Cronbach’s alpha testing, eliminating nonsignificant observed variables and analyzing EFA to find the appropriate factorial rotation and adjusted model. The official model contains the five factors that affect student satisfaction when they participate in Global INEX Center is: (1) Responsiveness; (2) Lecturers; (3) Reputation; (4) Facilities; (5) Curriculum.

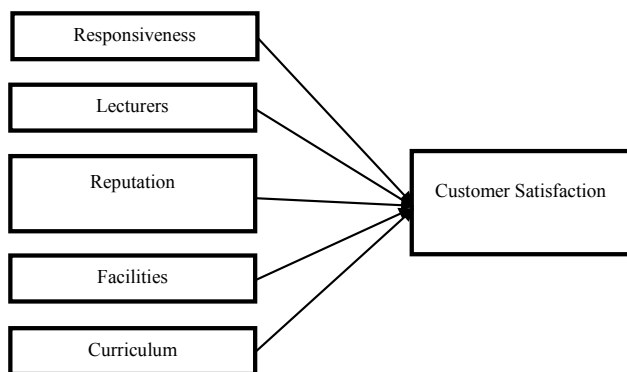


Figure 2. Adjusted models

4.4. Multivariate regression analysis

After analyzing Pearson’s correlations, implementing multivariate regression analysis. How the factors from H1 to H5 factors directly affect to student satisfaction will be done by multiple linear regression equations.

$$Y = a_0 + a_1H1 + a_2H2 + a_3H3 + a_4H4 + a_5H5$$

In there, Y is the satisfaction of the students studying at Global INEX Center, a_i is the regression coefficient of the variables.

Table 3. Multivariate regression analysis: Coefficients

| Coefficients ^a | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------------|------|---------------------------|-------|------|---------------------------------|-------------|-----------|-------------------------|--|
| Model B | Unstandardized Coefficients | | Standardized Coefficients | t | Sig. | 95.0% Confidence Interval for B | | | Collinearity Statistics | |
| | Std. Error | Beta | | | | Lower Bound | Upper Bound | Tolerance | VIF | |
| (Constant) | .925 | .303 | | 3.049 | .003 | .325 | 1.524 | | | |
| N1 | .229 | .106 | .201 | 2.158 | .033 | .019 | .439 | .349 | 2.864 | |
| Cur | .193 | .090 | .179 | 2.148 | .033 | .015 | .371 | .437 | 2.291 | |
| EF | .189 | .100 | .176 | 1.894 | .030 | .008 | .386 | .352 | 2.841 | |
| N2 | .263 | .121 | .214 | 2.179 | .031 | .502 | -.024 | .316 | 3.166 | |
| N3 | .497 | .084 | .507 | 5.902 | .000 | .331 | .664 | .411 | 2.431 | |

Since the VIF is less than 10, there is no hyperbolicity. Sig. of all five variables N1, N2, N3, EF and Cur are less than 0.05, so five independent variables are correlated and significant with dependent variable (NCS). Based on the results of the above tables, we have a regression equation that expresses the relationship between student satisfaction and independent variables:

$$NCS = 0.201 * H1 + 0.214 * H2 + 0.507 * H3 + 0.176 * H4 + 0.179 * H5$$

Thereby, we can see the strong influence of the factor H3 - Reputation ($\beta = 0.507$) and then the factor H2 - Lecturers ($\beta = 0.214$) and the H1 - Responsiveness ($\beta = 0.201$) to the student satisfaction with the Center. The H5 factor with $\beta = 0.179$, with a small number indicates that the program significantly impacts on student satisfaction at the Center. The H4 factor has $\beta = 0.176$, which suggests that although facilities

have a great impact on student satisfaction, it is not a determinant of student satisfaction.

5. Conclusion

Based on the purposes of research and approaches to Global INEX Center, the research topic: “A study on factors influencing learners’ satisfaction at Global INEX Chinese Center” has been implemented, the results allow to draw some conclusions as follows:

Research has developed and validated the model of the factors which affect student satisfaction at Global INEX Chinese Center with 7 representative elements: (1) Curriculum, (2) Facilities, (3) Responsiveness, (4) Reputation, (5) Empathy, (6) Competence, (7) Costs. In the process of factorial and correlational EFA analysis, unsuitable factors were eliminated and the remaining representational factors have a positive correlation with student satisfaction. New elements are synthesized and rebuilt a new

framework including five factors. Adjusted R square is 0.577, the model showed that 57.7% change of student satisfaction was explained by five new factors.

The satisfaction of students attending to learn at Global INEX Center is influenced by 5 factors: (1) Responsiveness, (2) Lecturer, (3) Reputation, (4) Facilities, (5) Curriculum. The level of influence of the factors is expressed by the regression equation as follows:

$$\text{CustomerSatisfaction} = 0.201 * \text{Responsiveness} + 0.214 * \text{Lecturer} + 0.507 * \text{Reputation} + 0.176 * \text{Facilities} + 0.179 * \text{Curriculum}.$$

Statistics show that students are satisfied with the service at the center with a medium level. The Reputation factor is appreciated by students more than other factors, Facilities factor is lowest evaluated. With the results achieved, the study illustrated the overall picture of student satisfaction to the quality of service provided by Global INEX Center. This will help the Center to have systematic solutions to improve the quality of training, to fulfill the set objectives and tasks.

References

- [1] Quinn, J. and Gagnon, C. (1986), Will Services Follow Manufacturing into Decline? Harvard Business Review.
- [2] Gronroos (2007). Service Management and Marketing: Customer Management in Service Competition, McGrawHill.
- [3] Kotler, P., Armstrong, G., & Cunningham, M. H. (2005). Principles of marketing. Toronto, Pearson Prentice Hall.
- [4] Zeithaml, V.A. and Bitner, M.J. (2000) Services Marketing: Integrating Customer Focus across the Firm. 2nd Edition, McGraw-Hill, Boston.
- [5] Dr. D. Maria Antony Raj, Dr. M. Raguraman, Prof. R. Veerappan. (2013). Marketing of Educational Services: A New Strategy for. International Journal of scientific research and management, Volume 1, Issue 8, Pages 435-440.
- [6] Anh Nguyen Tuan. (2015). The factors affects customer satisfaction in Thuy Si foreign language center in Danang City, Viet Nam.
- [7] Ling, K.C., Chai, L.T. and Piew, T.H. (2010). Ling, K.C. The 'Inside-out' and 'Outside-in' Approaches on Students' Perceived Service Quality: An Empirical Evaluation. Management Science and Engineering, 4(2), p.1.
- [8] Mandy Kruger (2009). A comparative case study on student satisfaction of German and Dutch bachelor students in Twente.
- [9] KAYASTHA, Ashim (2011). A study of graduate student satisfaction towards service quality of universities in Thailand. Masters Degree in Business Administration (MBA). Webster University, Thailand.
- [10] Wei Yu (2009) Improving Customer Satisfaction Case: Compass Foreign Language Training Centre.
- [11] Tran Xuan Kien (2010). Searching for excellence in business education: an exploratory study of customer impressions of service quality. International Journal of Educational Management, 11(2), pp.72-79.
- [12] Angelova, B. and Zekiri, J. (2011). Measuring customer satisfaction with service quality using American Customer Satisfaction Model (ACSI Model). International Journal of Academic Research in Business and Social Sciences, 1(3), p.232.
- [13] Joseph, M., Yakhou, M. and Stone, G. (2005). An educational institution's quest for service quality: customers' perspective. Quality Assurance in Education, 13(1), pp.66-82.
- [14] Leblanc, G. and Nguyen, N. (1997). Searching for excellence in business education: an exploratory study of customer impressions of service quality. International Journal of Educational Management, 11(2), pp.72-79.

Integrating problem - based learning into a CDIO approach for enhancing collaborative problem - solving skills: A case study of the System Integration course

Tích hợp phương pháp học dựa trên vấn đề vào hướng tiếp cận CDIO nhằm nâng cao kỹ năng giải quyết vấn đề cộng tác: Một nghiên cứu trong môn học Tích hợp Hệ thống

Nhu-Hang Ha^a, Anh-Dao Nguyen^b, Duc-Man Nguyen^b, Duc-Anh Bui^b
Hà Thị Như Hằng^a, Nguyễn Thị Anh Đào^{b,*}, Nguyễn Đức Mạnh^b, Bùi Đức Anh^b

^aGraduate School, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam

^bKhoa Sau Đại học, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

^bInternational School, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam

^bKhoa Đào tạo quốc tế, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

(Ngày nhận bài: 17/09/2018, ngày phản biện xong: 02/10/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Abstract

Enhancing collaborative problem - solving skills for IT students is always challenging for every college instructor since there is usually a lack of opportunity for students to deal with engineering and technological cases in a real - world business environment. To solve this problem, an integrated learning framework that involves PBL (Problem - Based Learning) and CDIO (Conceive, Design, Implement and Operate) was applied at Duy Tan University (DTU) to enable students to develop an integrated software product on the basis of two legacy systems. Specifically, PBL focuses on the process applied to encourage students to actively construct and utilize knowledge while the use of different stages in the CDIO approach systematically helps deliver outcomes or outputs which are measurable evidence to the implementation of such knowledge in a practical situation. This study presents a case of the System Integration Practices Course within the Software Engineering program at the International School of Duy Tan University to illustrate the deployment of the proposed framework. Data were collected from two classes of this same course in the Fall semester of the academic year 2016 - 2017 by various research methods such as on - site observation, historical report review, and structured interviews. The findings show the effectiveness of this integrated learning framework, especially in improving the problem - solving skills of IT students. Moreover, the results of this study also indicate that there was an improvement in self - learning, teamwork and engineering practices of students by working together in teams on integrated projects. The experiences and lessons learned from the implementation of this framework and its remaining challenges are also discussed within the scope of this paper.

Keywords: CDIO, problem - based learning, collaborative problem - solving skills, software engineering program, system integration

Tóm tắt

Nâng cao kỹ năng giải quyết vấn đề cộng tác cho sinh viên ngành công nghệ thông tin luôn là thách thức đối với các giảng viên khi mà có rất ít cơ hội để sinh viên đối phó với các vấn đề kỹ thuật trong môi trường nghiệp vụ thực tế. Để giải quyết vấn đề này, một mô hình học tập tích hợp giữa hai phương pháp PBL (Problem - Based learning - Học tập dựa trên vấn

đề) và CDIO (Conceive, Design, Implement, Operate - Ý tưởng, thiết kế, thực hiện, vận hành) đã được áp dụng tại đại học Duy Tân cho phép sinh viên phát triển một ứng dụng tích hợp dựa trên hai hệ thống kế thừa. Cụ thể là PBL tập trung vào việc ứng dụng quy trình để khuyến khích sinh viên tích cực xây dựng và sử dụng kiến thức trong khi việc sử dụng các giai đoạn khác nhau theo hướng tiếp cận CDIO một cách hệ thống sẽ giúp việc đưa ra các sản phẩm đầu ra có thể đo lường được và minh chứng cụ thể cho việc triển khai và vận dụng kiến thức trong thực tế. Nghiên cứu này thể hiện một trường hợp là môn học Thực hành Tích hợp Hệ thống nằm trong chương trình đào tạo kỹ sư phần mềm ở khoa Đào tạo Quốc tế - Đại học Duy Tân nhằm minh họa cho phương pháp tiếp cận trên. Dữ liệu được thu thập từ hai lớp trong học kỳ mùa thu năm học 2016 - 2017 bằng nhiều phương pháp nghiên cứu khác nhau như quan sát tại chỗ, phân tích dữ liệu lịch sử và phỏng vấn theo câu hỏi có kịch bản. Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu quả của mô hình học tập tích hợp, đặc biệt trong việc nâng cao kỹ năng giải quyết vấn đề của sinh viên ngành công nghệ thông tin. Hơn nữa, kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng có sự cải thiện trong việc tự học, làm việc nhóm và thực hành kỹ năng của sinh viên khi làm việc cùng nhau trong các dự án tích hợp. Những kinh nghiệm và bài học rút ra trong quá trình triển khai mô hình này cũng như các thách thức cần giải quyết cũng được bàn luận trong phạm vi bài báo này.

Từ khóa: CDIO, học dựa trên vấn đề, kỹ năng hợp tác giải quyết vấn đề, chương trình kỹ sư phần mềm, tích hợp hệ thống.

1. Introduction

Employers identify collaborative problem - solving skills as an important criterion when hiring college graduates to work in any position and every industry. While everyone is tasked with some form of collaborative problem - solving in their workplace, not all employees are good at it. Students need to develop the ability to apply collaborative problem - solving skills when faced with issues or problems that are new to them. Griffin et al. [1] defines collaborative problem - solving skills as the abilities to recognize the points of view of other persons in a group; contribute knowledge, experience, and expertise in a constructive way; identify the need for contributions and how to manage them; recognize structure and procedure involved in resolving a problem; and as a member of the group, build and develop group knowledge and understanding. The centrality of problem - solving skill is accentuated when it is found to enhance creativity, enjoyment, interest, and learning. Since the collaborative problem - solving skills are important to our students, how to explore students' performance in collaborative problem - solving skills is important [3][5]. Various studies in diverse disciplines such as Mathematics, Communication, Medical, and Social Sciences have shown that problem - based learning (PBL) methodology has positive effects on students in building up their problem

- solving skills [7], critical and creative thinking skills, cooperative and communication skills, and adaptability [6]. Therefore, at Duy Tan University, we apply PBL to enhance the students' skills of collaborative problem - solving.

Although PBL is a key feature, it is not the organizing principle of the curriculum. The curriculum of software engineering is set in a real - world engineering context of a complete product lifecycle, i.e., conceiving, designing, implementing, and operating (CDIO), with design - build experiences integrated throughout the program. To solve this problem, an integrated learning framework that involves PBL and CDIO was applied at Duy Tan University to enable students to develop problem - solving skills and increases students' factual knowledge. The CDIO approach to engineering education was introduced in the early 2000's. The goals of CDIO include educating graduates with a deep and working knowledge of engineering fundamentals, who can lead in the development and operation of complex technical systems, and who have strategic understanding of the role and impact of technology in society [2]. While CDIO approach is formalized in the CDIO framework, consisting of the CDIO syllabus and the CDIO standards, PBL focuses on the process applied to encourage students to actively construct and utilize knowledge. The use of different

stages in the CDIO approach systematically helps deliver outcomes or outputs which are measurable evidence to the implementation of such knowledge in a practical situation.

This study presents a case of the System Integration Practices course within the Software Engineering program at the International School of Duy Tan University to illustrate the deployment of the combined teaching methodology between CDIO and PBL. Data were collected from two classes of the same course in the Fall semester of the academic year 2016 - 2017 by various methods such as on - site observation, historical report review and structured interviews. The findings show the effectiveness of this integrated learning framework, especially in improving the collaborative problem - solving skills of IT students. Moreover, the results of this study also indicate that there was an improvement in self - learning, teamwork and engineering practices of students by working together in teams on integrated projects. The experiences and lessons learned from the implementation of this framework, and its remaining challenges are also discussed within the scope of this paper.

2. Theoretical background

2.1. Collaborative problem - solving skills (CPS)

Collaborative problem - solving (CPS) is a critical and necessary skill used in education and in the workplace. It is the capacity of an individual to effectively engage in a process whereby two or more agents attempt to solve a problem by sharing the understanding and effort required to come to a solution and pooling their knowledge, skills and efforts to reach that solution. Collaborative problem - solving involves an individual's cognitive processing that engages both cognitive and social skills. Collaborative problem - solving is particularly useful when dealing with problems that are complex. The problem - solving processes include [4]:

- Exploring and understanding include interpreting the initial information about the

problem and information that is uncovered during exploration and interactions with the problem.

- Representing and formulating include selecting, organizing, and integrating information with prior knowledge to figure out the solutions to problems and identification of relevant strategies and procedures.
- Planning and executing include identifying the goal of the problem, setting sub - goals, developing a plan to reach the goal state and executing the plan. The plans may involve physical actions, social interaction and communication.
- Monitoring and reflecting involve monitoring steps in the plan to reach the goal state, marking progress, and reflecting on the quality of the progress or solutions.

2.2. The integration between CDIO and PBL

CDIO methodology, which is an innovative approach for developing skills on problem - solving through projects, represents an opportunity to teach inside and outside the classroom. In addition, CDIO aims to provide students with the necessary tools to deal innovatively and flexibly with complex problems within a society. One of the important properties related to the social engagement of the CDIO is its active learning perspective. As the Standard eighth of the Initiative CDIO (2015) says “teaching and learning based on active experiential learning methods” will be crucial for spaces of practice in engineering at the classroom. Even more, outside of the classroom, students can work on projects from the CDIO perspective and learn from other disciplines or other professionals in an active way. This is possible because CDIO is an approach based on problem/project - based education (PBL). In CDIO standards, the 7th and 8th are “Integrated Learning Experiences” and “Active Learning”, which are the most important for undergraduate laboratory courses. PBL is

an effective way to practice active learning and develop teamwork skills. PBL and CDIO can play compatible and mutually reinforcing roles, and thus can be fruitfully combined to reform engineering education.

3. Methodology

3.1. The course of System Integration Practices (CS 445)

The objective of this course is to introduce students to the problems that system engineers must resolve when integrating systems. In addition, the course covers some of the solutions to the system integration problems. Students should understand the alternative options for a problem and a set of tradeoffs among solutions. The course also provides the students with an appreciation for the technical challenges associated with system integration. Although the material presented in this course is specifically addressing integration issues, students are required to leverage knowledge from other courses. At the end of this course students should be able to:

- Understand different levels of system integration
- Understand the challenges of maintaining a consistent global state
- Describe the differences among various types of middleware
- Describe different types of integration patterns
- Identify to avoid some of the pitfalls of integrating legacy systems

The course consists of lectures on important integration subjects, case studies and a reflection assignment. Each case study builds on the previous case study and requirements will be found in the case study lecture. The case study lectures provide the background for each project that the student teams must successfully complete. Hereafter, one of the cases of this course is described and called case project.

3.2. The case project description

ACME is a young construction company and has offices in different areas of Vietnam. Currently, they have implemented two systems to manage human resources and payroll. These two systems contain a lot of their sensitive and important information. However, it takes time and efforts for top management to acquire that information since they need to generate the reports from the relevant departments such as the department of Human Resources Management and the department of Development and Finance. They need to create an integrated system which inherited from two legacy systems to timely support the demand of senior manager for their effective decision making. We take the process of this system development as a case study for investigating. The procedure to handle the case project is illustrated in Figure 1.

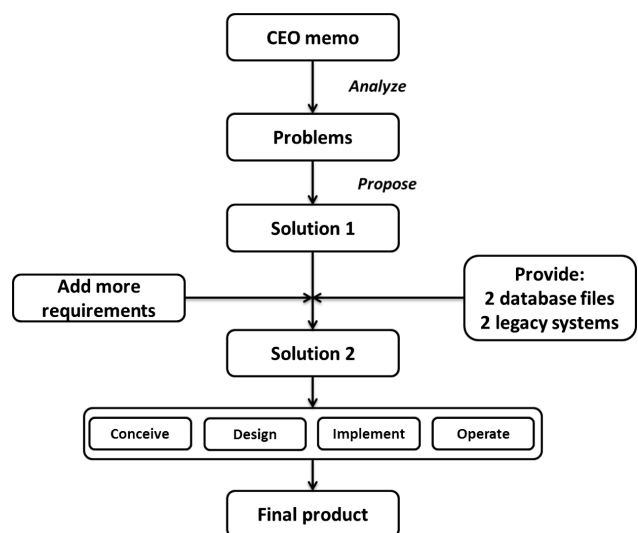


Figure 1. The procedure of handling case project

The requirements were delivered to each group of students of at least five members. With 70 students attend in two classes, we have 17 groups to join this project which is divided into four stages. At each stage, students address a part of the project based on specific goals and requirements. After these four stages, each group will complete an integrated software solution to fulfill the requirements of the top management of

ACME. Each stage lasts from one to two weeks. Group of five students has to do a project that assigned by the instructor in the second week of the course. The detailed conducting process is illustrated in Figure 2. By combining the PBL method and CDIO approach, the instructor guides students to do the project in way of developing collaborative problem - solving skills.

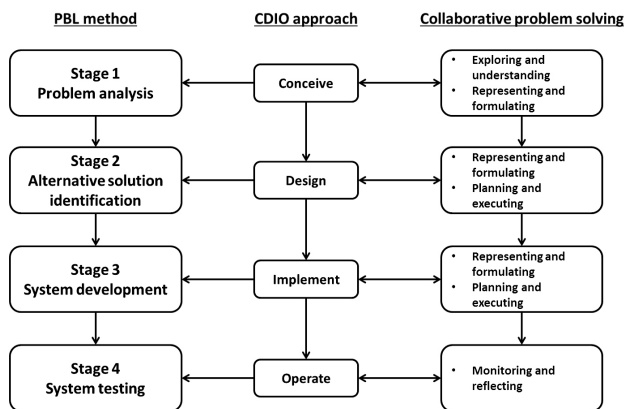


Figure 2. The integrated model of conducting case project

3.3. Data collection

Data were collected from two classes of the same course in Fall semester of the academic year 2016 - 2017 by various research methods such as on - site observation, historical report review and structured interviews. The authors attend the presentation session of every group and ask questions to clarify the procedure deployed by students and the way they solve problems. In addition, while students were performing their tasks, the authors observed them according to a list of provided criteria as follows:

- The student understands the legacy application programs.
- The student is able to solve problems encountered easily when writing a program.
- The student suggests different ways of writing the coding program.
- The proposed solution of the student often gives the correct result.
- The student is able to check the accuracy of the output of the program.

- The student asks the teacher if there is a problem when writing a program.
- The student asks a friend if there is a problem when writing a program.
- The student can write a similar program by himself/herself.

Every week, the observer could observe only one class because of her schedule. Thus, she observed class C, class A, class A, class C and class B respectively. Because of the time limitation of the study, class B could be observed once. The authors also check the contents of final reports to retrieve more information.

4. Findings

From collected data, the authors classify and describe the projects based on four stages of software development process.

Stage 1 - Problem analysis

In this stage, students analyze the assigned issues, review them and come up with two solution's approaches. With each proposed solution, the student needs to consider the user's requirements, and the information provided to achieve a solution that meets the user requirements rather than the direction to how software is easily developed. The students need to complete a proposal document which addresses issues that need to be resolved and the reasons for addressing them. The orientation of the two solution approaches allows the user to see their expected information. The students are also required to analyze the advantages and disadvantages of the two solution approaches proposed by the team. They have to submit the proposal and presentation documents explaining what they did to complete the tasks. The instructor evaluates the result of this stage according to following criteria:

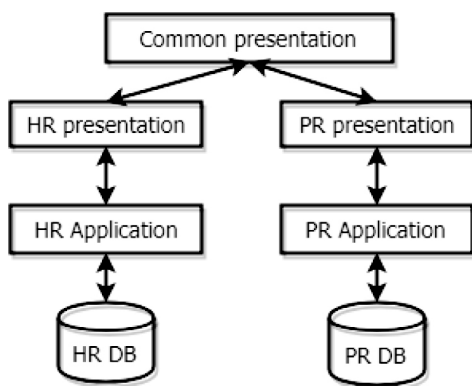
- Problem statement (50%): Students identify the main focus with the reason of their decision. They clearly figure out the problems and propose two solutions for the problems with their own

benefits of solving these problems. Students avoid focusing on discussing solutions.

- Vision and alternatives (25%): Students have two solutions to solve the problems mentioned. However, it is imperative for students to present and explain the reasons for choosing both solutions, and then propose a solution that they think is more appropriate.
- Alternative advantages/disadvantages (25%): With each solution proposed, the team needs to clarify why this solution is conducive to deployment and possible difficulties.

In this stage, the proposed models are designed as follows:

Presentation model



Data model

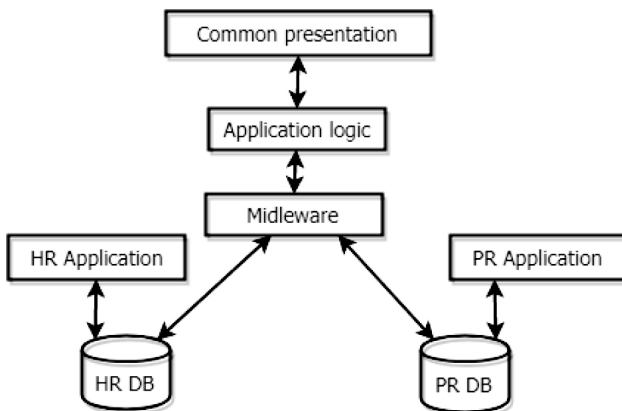


Figure 3. The example results of stage 1

Stage 2 - Alternative solution identification

In this stage, the students identify and select the most appropriate solution from the two

proposed solutions in Stage 1. They also need to choose a suitable system integration lifecycle to implement the project. After selecting the right solution, an outline design for the intended product is provided. The students are required to carry out a project plan to finish the selected solution; sketch the interface to meet users' needs; choose the appropriate system integration lifecycle to implement the project; prepare related documents (requirement specification, design, project plan, and etc.). The instructor evaluates according to the following criteria:

- Problem and vision statement (25%): Adjust the documents that were made in stage 1 according to new requirements.
- User interface (50%): User interface meet users' needs, especially friendly.
- Documentation (25%): All documents fully represent the analysis of the project's functional and non-functional requirements

The interface of the software product in this stage is presented as follows:

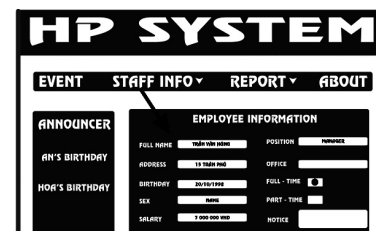
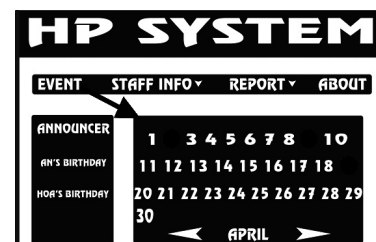
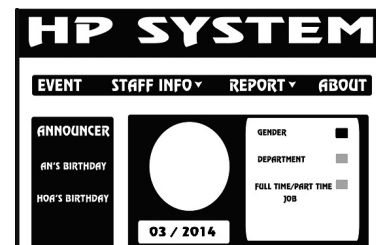


Figure 4. The example results of stage 2

Stage 3 - System development

In this stage, the students need to create an integrated product from two legacy systems and two database systems. The instructor provides enough descriptions to let them understand the company's business processes. In this stage, students will probably have to make the choice to balance data consistency in real time or in minutes or in one day, to meet the actual needs of the users. Students are also not allowed to change the data structures of the two legacy databases and also ensure that the data is only entered into a database but will automatically update to the remaining database. The students need to develop integrated systems using one of two Data Integration Model or Functional Integration Model, ensuring that data is entered only once but can be updated in both databases automatically almost real time. The biggest challenge is to make sure that which system is the selected one for the first entering and which database will be automatically updated. Application development based on requirements was analyzed at previous stages. A dashboard that shows data from two legacy databases consistently is demoed once new information has been entered. The vision, requirements, project plan and interface design documents in previous versions are updated. The result of this stage is an integrated system that allows you to enter data into a system and automatically update to another one. The system is designed to ensure update time (real time, near real time, few minutes, and etc.), vision, requirements, analysis and interface design documents. Basing on the following criteria, the instructor evaluates the performance of group:

- Documentation (30%): The requirements, vision and problem statement are updated according to new requirements.
- Demo dashboard (50%): The dashboard represents data from two legacy databases. The system must ensure updating data on the time limitation required.
- Model (20%): Use one of the two Data Integration Model or Function Integration Model.

Stage 4 - System testing

From the integrated system created by the two legacy systems, the students' complete data consistency requirements, system testing, and evaluation. They need to enter the data simulator; create test plan; write test cases; execute unit testing and integration testing based on user requirements; self - evaluate the suitability of proposed solutions against user requirements; self - evaluate team members during project implementation. The results of this stage are test plan and test case; update the previous version of vision, requirements, design and schedule documents. The instructor evaluates the result of this stage according to following criteria:

- Documentation (50%): Update all the documents in the previous stages.
- Team member self - assessment (25%): The results of the project and the lessons learned from the implementation of the project.
- Other team assessment (25%): Check the completeness of proposed solution.

The results of the whole process are summarized in Table 1.

Table 1. The summary of case project

| Category | Stage 1 Problem analysis | Stage 2 Alternative solution identification | Stage 3 System development | Stage 4 System testing |
|-----------------------|-----------------------------|--|-------------------------------|---------------------------|
| Purpose of each stage | Problem identification | <ul style="list-style-type: none"> • Solution selection • Product design | Product development | Testing and evaluation |

| Duration | | 1 week | 2 week | 2 weeks | 1 weeks |
|---------------------------------|----------------------|---|--|--|---|
| Tools and materials | | Project requirements | Additional requirements | 2 legacy applications and databases | Installed product |
| Conducting project step by step | 1. Lecturing | Instructor provides the project requirements | Instructor provides the additional constraint requirements | Instructor provides 2 legacy systems and databases; explains the additional requirements | Instructor provides instruction for evaluation and testing stage. |
| | 2. Preparing at home | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Problem statements ▪ Two alternative approaches to see desired information ▪ Advantages and disadvantages of two alternatives | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Choose an appropriate alternative ▪ Choose System Integration Life Cycle approach and schedule ▪ Sketch of user interface design | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Develop an integrated system from two legacy systems ▪ Demonstrate the executive dashboard and show all databases consistency | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Test the integrated system ▪ Evaluate the solution's appropriation |
| | 3. Presentation | Each group will present their project result in 10 minutes | | | |
| | 4. Q&A | Group will answer questions from the instructor and other groups | | | |
| | 5. Evaluating | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Clear problem statements ▪ Two alternative approaches | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Appropriate solution and process, ▪ User interface design | <ul style="list-style-type: none"> ▪ A complete integration system ▪ Consistent databases | <ul style="list-style-type: none"> ▪ An Appropriate solution ▪ All test cases |

We found that the students improve their collaborative problem - solving skills during conducting the case project. Team members identify what each person knows about the problem to identify the perspectives of other agents in the collaboration and to establish a shared vision of the problem states and activities. They establish, monitor and maintain the shared understanding throughout the problem - solving task by responding to requests for information, sending important information to agents about tasks completed, establishing or negotiating shared meanings, verifying what each other knows, and taking actions to repair deficits in shared knowledge. The actions include taking actions that solve the main substantive problem and follow the framework of complex problem - solving. They also include communication acts, sometimes referred to as team knowledge building, such as verifying, ratifying, clarifying, explaining, justifying, negotiating, debating, and arguing with team members. Team members need to help organize the group to solve the problem by considering the talents and resources of group members as roles assigned.

When applying the PBL approach and the CDIO framework for this course, the biggest

challenge that the lecturer encounters is student's understanding and problem analysis. This is due to the fact that students lack practical experience, do not fully understand the business processes that are required to analyze the problem. To overcome this, the lecturer will give comments and analyze the reports of each group to see if the requirements of the project are met properly and adequately. Another difficulty that many students facing is the lack of technical skills and knowledge to implement their ideas, so from design to implementation, it takes a lot of time for each group to research new techniques. The most appropriate solution for this problem is to organize appropriate technical seminars that can be applied to this project whereby each group will be assigned to study one new technique and then re-present it to all. This not only saves time in researching new techniques but also empowers students to improve their public speaking skills. In addition, while some students in the group were very knowledgeable and enthusiastic, some the others were lack of interest in the case study because the level of the students was uneven. That led to disagreement among the students. To solve this problem, the lecturer will propose students to focus on the overall goal of completing the case

study and addressing the difficulties. Moreover, each group needs to listen to one another and find solutions to reduce conflicts.

5. Conclusion

This study provides an alternative view of teaching methodology by integrating the CDIO approach and PBL training method to develop the collaborative problem - solving skills of engineering students. To submit a final software project to instructor, the students need to work in team with the efforts of leveraging knowledge and skills to handle the assigned problems. In addition, the results of this paper also adds to existing kinds of literature on the benefits of PBL approach compared to the traditional classroom approach. The collaborative problem - solving process was guided by a framework where students learn to explore and analyze problems systematically to finish the case project basing on the CDIO approach. This enables students to be proactive and expand their existing knowledge bases. Students also use various sources of information from their textbooks and others in informal discussions with team members which enable them to integrate knowledge across disciplines

and approaches. By having authentic problems to be solved, students are more involved in the learning process.

References

- [1] Care, Esther, Patrick Griffin, and Barry McGaw. 2012. *Assessment and teaching of 21st-century skills* (Springer).
- [2] Crawley, Edward, Johan Malmqvist, Soren Ostlund, and Doris Brodeur. 2007. 'Rethinking engineering education', *The CDIO Approach*, 302: 60-62.
- [3] Darling-Hammond, Linda. 2012. 'Policy frameworks for new assessments.' in, *Assessment and teaching of 21st-century skills* (Springer).
- [4] Graesser, A., Kuo, B. C., & Liao, C. H. (2017). Complex Problem Solving in Assessments of Collaborative Problem Solving. *Journal of Intelligence*, 5(2), 10.
- [5] Greene, Ross W. 2011. 'Collaborative problem-solving can transform school discipline', *Phi Delta Kappan*, 93: 25-29.
- [6] Hmelo, Cindy E. 1998. 'Cognitive consequences of problem-based learning for the early development of medical expertise', *Teaching and Learning in Medicine*, 10: 92-100.
- [7] Kadir, Z Abdul, NH Abdullah, E Anthony, B Mohd Salleh, and R Kamarulzaman. 2016. 'Does Problem-Based Learning Improve Problem-solving Skills?—A Study among Business Undergraduates at Malaysian Premier Technical University', *International Education Studies*, 9: 166.

Phục dựng lễ hội điện Trường Bà ở huyện Trà Bồng, tỉnh Quảng Ngãi: Nhìn từ quan điểm lý thuyết *Sáng tạo truyền thống*

The restoration of Truong Ba temple festival in Tra Bong District, Quang Ngai Province:
A view from *Tradition Invention theory*

Phan Thùy Giang

*Viện Khoa học Xã hội vùng Trung bộ - Viện Hàn lâm Khoa học Xã hội Việt Nam
Institute of Social Sciences of the Central Region - Social Sciences Academy of Viet Nam
(Ngày gửi bài: 26/11/2018, ngày phản biện xong: 3/12/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)*

Tóm tắt

Năm 2017, lễ hội điện Trường Bà được Bộ Văn hóa, Thể thao và Du lịch xếp vào Danh mục Di sản Văn hóa Phi vật thể Quốc gia. Lễ hội điện Trường Bà đã trải qua những thời kỳ thăng trầm, với nhiều lần bị gián đoạn và phục dựng lại. Trong quá trình đó, lễ hội điện Trường Bà đã không ngừng được sáng tạo, bổ sung thêm các truyền thống mới. Bài viết phân tích và tiếp cận quá trình phục dựng lễ hội từ quan điểm lý thuyết *Sáng tạo truyền thống* nhằm đề cập đến các truyền thống đã được sáng tạo, những hàm ý chính sách đằng sau quá trình này, và gợi mở khả năng ứng dụng lý thuyết này trong nghiên cứu quá trình phục hồi nghi lễ, lễ hội, vốn đang nở rộ ở Việt Nam hiện nay.

Từ khóa: phục dựng lễ hội, *Sáng tạo truyền thống*, lễ hội điện Trường Bà, Trà Bồng

Abstract

In 2017, the festival of Truong Ba temple was registered in the List of the National Intangible Cultural Heritage by the Ministry of Culture, Sports and Tourism. Truong Ba temple festival has its ups and downs with many interruptions and restorations. During that period, the festival has been continually invented and enriched with updated traditions. This research analyses and approaches the restoration of the festival from the view of *Tradition Invention*, with the aim of pointing out the traditions invented, the implicits of implemented policies, and suggesting some practical applications of this theory in studying the restoration of ceremonies and festivals blooming in Viet Nam nowadays.

Keywords: festival restoration, *Tradition Invention*, Truong Ba temple festival, Tra Bong

1. Đặt vấn đề

Ở Việt Nam, nửa sau thế kỷ XX là thời kỳ lịch sử có nhiều biến động. Chiến tranh và khủng hoảng kinh tế - xã hội thời hậu chiến đã khiến cho đất nước rơi vào tình trạng trì trệ, tụt hậu; đời sống văn hóa của người dân trở nên nghèo nàn, nhiều thực hành văn hóa truyền thống, trong đó có các lễ hội dân

gian, bị gián đoạn. Từ sau năm 1986, đất nước bước vào thời kỳ Đổi mới, đời sống kinh tế - xã hội của người dân được cải thiện; vấn đề khôi phục các giá trị văn hóa truyền thống, đặc biệt là các lễ hội đã diễn ra mạnh mẽ. Theo số liệu thống kê của Bộ Văn hóa, Thể thao và Du lịch, tính đến năm 2009, Việt Nam có 7.966 lễ hội; trong đó,

7.039 là lễ hội dân gian chủ yếu được phục dựng sau năm 1986 và lễ hội điện Trường Bà ở huyện Trà Bồng, tỉnh Quảng Ngãi cũng nằm trong số đó.

Quá trình phục hồi di sản nói chung, phục dựng lễ hội nói riêng, thực chất, là một quá trình phục hồi và sáng tạo truyền thống; hay nói cách khác, phục dựng lễ hội vừa có yếu tố kế thừa từ truyền thống, vừa có sự tái tạo, bổ sung các truyền thống mới. Đây cũng là luận điểm được hai nhà sáng lập Eric Hobsbawm và Terence Ranger đề cập trong thuyết *Sáng tạo truyền thống*. Từ nền tảng lý thuyết này, bài viết nhận diện một số truyền thống được sáng tạo trong quá trình phục dựng lễ hội Điện Trường Bà ở huyện Trà Bồng, tỉnh Quảng Ngãi. Trên cơ sở đó, bài viết chỉ ra các ý nghĩa, mục đích khác nhau từ việc tạo ra các truyền thống mới trong quá trình phục dựng lễ hội. Nhận thức được những vấn đề này cũng là cách để tác giả bài viết phản ánh tính năng động của địa phương trong việc sử dụng vốn văn hóa, như một nguồn lực phục vụ cho các mục tiêu phát triển kinh tế - xã hội trong bối cảnh xã hội Việt Nam đang chuyển đổi.

2. Khái lược về lý thuyết *Sáng tạo truyền thống*

“*Sáng tạo truyền thống*” (*The invention of Tradition*) là công trình nghiên cứu của hai tác giả Eric Hobsbawm và Terence Ranger, do Nhà xuất bản Đại học Cambridge, Anh quốc ấn hành vào năm 1983, và cũng là tên gọi của trường phái lý thuyết được áp dụng nhiều trong các nghiên cứu về lễ hội. Khác với một số ý kiến cho rằng, truyền thống là hệ thống các giá trị, chuẩn mực có từ lâu đời, mang tính ổn định, được lưu truyền từ đời này sang đời khác, các nhà sáng lập lý thuyết *Sáng tạo truyền thống* quan niệm truyền thống là một tiến trình liên tục được sáng tạo, một tiến trình chọn lọc, có chủ ý, dựa vào các chất liệu có sẵn của quá khứ, được đồng thuận giữa các bên tham gia và sự chuyển biến của xã hội. Trên cơ sở đó, nhóm tác giả chỉ ra rằng, truyền thống được sáng tạo, thực chất, là một tập hợp bao gồm

“truyền thống” thực tế đã được sáng tạo và thiết lập chính thống (trong quá khứ), lần những điều mới phát triển do thực tế đặt ra, trong một thời gian ngắn, khoảng vài ba năm và tự khẳng định chỗ đứng một cách nhanh chóng.

Sáng tạo truyền thống có ở mọi quốc gia, mọi thời điểm, nhưng quá trình này sẽ diễn ra với tần suất ngày càng gia tăng, khi xã hội có sự chuyển đổi nhanh chóng; hoặc sáng tạo truyền thống sẽ diễn ra theo một cách khác, trong phong trào phục hồi truyền thống. Hobsbawm cũng cho biết, sáng tạo truyền thống thuộc về ba loại đan xen nhau: loại i, tạo dựng hoặc biểu trưng cho sự gắn kết xã hội của những cộng đồng có thực hay tưởng tượng; loại ii, tạo dựng nhằm hợp pháp hóa cơ chế, địa vị hoặc các mối quan hệ quyền lực; và loại iii, có mục đích chính là xã hội hóa, khắc sâu niềm tin, hệ thống giá trị và thói quen ứng xử.

Ở Việt Nam, một trong những bối cảnh xã hội thúc đẩy quá trình sáng tạo truyền thống là công cuộc đổi mới đất nước, diễn ra từ sau Đại hội Đảng lần thứ VI năm 1986. Trong lĩnh vực văn hóa, Nhà nước đã cho phép phục hồi các giá trị văn hóa truyền thống từng bị gián đoạn; ban hành chủ trương xây dựng một “*nền văn hóa mang tính dân tộc, hiện đại, nhân văn*”; “*xây dựng, phát triển nền văn hóa Việt Nam tiên tiến, đậm đà bản sắc dân tộc*”¹. Theo Oscar Saleminck (2013), những chính sách mới này đã “*hình thành một chiếc ô che chắn cho mọi kiểu nỗ lực địa phương, những nỗ lực từ dưới lên trong việc sáng tạo các truyền thống và đem lại cho chúng các hình thức và ý nghĩa mới*” [5]. Trong bối cảnh chung đó, trên nền truyền thống cũ, chính quyền và người dân huyện Trà Bồng đã tiến hành phục hồi và sáng tạo thêm các truyền thống mới cho lễ hội điện Trường Bà, sau một thời gian dài lễ hội bị gián đoạn.

¹ Nghị quyết Trung ương 5 khóa VIII của Ban Chấp hành Trung ương Đảng về xây dựng và phát triển nền văn hóa Việt Nam tiên tiến đậm đà bản sắc dân tộc

3. Nhận diện các sáng tạo truyền thống trong quá trình phục dựng lễ hội điện Trường Bà

Lễ hội điện Trường Bà là một sự kiện văn hóa có truyền thống lâu đời, do người Kinh, sinh sống tại thị trấn Trà Xuân, huyện Trà Bồng, giữ vai trò chủ đạo. Hằng năm, ứng với chu kỳ xuân thu nhị lệ, vào các ngày rằm tháng Tư và tháng Chín, người dân nơi đây lại tiến hành mở hội để tưởng niệm công đức Thánh mẫu Thiên Y A Na. Quy trình lễ hội điện Trường Bà thường có 5 lễ tế: lễ rước sắc, lễ mộc dục, lễ tế ngoại đàn, lễ chánh điện, lễ rước Bà ra khai hội và các hoạt động vui chơi giải trí. Trước năm 1945, người Hoa sống ở thị trấn Trà Xuân và một bộ phận người Cor sống ở các xã vùng cao Trà Bồng cũng tham gia vào lễ hội điện Trường Bà, nhưng chỉ với tư cách khách mời hoặc là hành hương [4], [6], [7], [8], [9]. Từ sau năm 1945, lễ hội điện Trường Bà tạm gián đoạn, cho đến những năm cuối của thập niên 50 mới được chính quyền và nhân dân xã Trà Khương phục dựng lại. Năm 1975, lễ hội điện Trường Bà một lần nữa bị gián đoạn. Ngôi điện thờ cũng bị hư hại nhiều. Sau năm 1986, với sự đóng góp từ nhiều nguồn khác nhau, điện Trường Bà được trùng tu, mở rộng. Thê theo nguyện vọng của người dân địa phương, lễ hội hàng năm ở điện Trường Bà cũng được chính quyền và nhân dân địa phương tiến hành phục dựng.

Về cơ bản, các quy tắc, chuẩn mực trong lễ hội được thiết lập và trao truyền qua nhiều thế hệ vẫn được đảm bảo, trong quá trình phục dựng lễ hội. Tuy nhiên, qua so sánh lễ hội điện Trường Bà trước và sau 1975, có thể thấy lễ hội có khá nhiều yếu tố được tạo dựng hoàn toàn mới, hoặc được cải biên từ những yếu tố cũ, theo những nội dung hay hình thức mới hơn. Các truyền thống mới trong lễ hội gồm có:

- Sự tham gia của các cấp chính quyền vào việc tổ chức lễ hội (Phòng Văn hóa - Thông

tin huyện Trà Bồng; UBND thị trấn Trà Xuân, UBND huyện Trà Bồng).

- Sự tham gia của một bộ phận người Hoa ngoài Trà Bồng (người Hoa ở Hội quán Phúc Kiến, Hội An, tỉnh Quảng Nam) trong quá trình thực hành lễ hội.

- Sự tham gia, ngày một đậm nét, của người Cor ở huyện Trà Bồng trong tiến trình thực hành lễ hội: (Trước đây, người Cor chỉ tham dự lễ hội với tư cách là khách mời, tham gia trình diễn đấu chiêng, múa ka đáo; dâng lễ vật viếng Bà và hương lộc Bà). Từ năm 2012 đến nay, người Cor chính thức được coi là đồng chủ thể, tham gia vào quá trình tế lễ khi đảm nhận nghi lễ tế trâu cúng Bà, tham gia lễ rước và còn đại diện cho nhân dân các xã vùng cao tranh tài trong phần hội của lễ hội.

- Sự tham gia của các tộc người khác: Tuy không tham gia thường xuyên như người Cor ở Trà Bồng và bộ phận người Hoa ở Hội An, nhưng người Cor ở huyện Tây Trà (Quảng Ngãi), người Cadong ở huyện Bắc Trà My, người Xơ đăng ở huyện Nam Trà My, người Cơ tu ở huyện Đông Giang (Quảng Nam), người Thái ở huyện Quỳnh Châu (Nghệ An) cũng góp mặt trong lễ hội.

- Sự tham gia của các vị chức sắc tôn giáo trong quá trình thực hành lễ hội, như thanh đồng, thầy sư.

- Bổ sung các nghi thức, các thực hành tín ngưỡng, các trò diễn dân gian và các hội thi mới như lễ cúng chay, lễ khai mạc, lễ thả hoa đăng, trình diễn đấu chiêng, múa ka đáo, lễ ăn trâu của người Cor, múa tung tung za zá của người Cơ tu, múa quạt của người Thái v.v... Bên cạnh đó, ban tổ chức lễ hội còn mở các hội thi đấu bóng chuyền, thi người đẹp hương quế, cắm trại... để tạo sân chơi cho nhân dân các xã tham gia lễ hội.

- Cải biên nghi lễ rước sắc: thay thế Bằng

tứ sắc công đức do vua cấp, bằng Bằng công nhận di tích lịch sử quốc gia điện Trường Bà; lễ trao “sắc” diễn ra tại quảng trường Trà Bồng thay vì diễn ra tại nhà thờ sắc; chánh tế nhận “sắc” từ lãnh đạo phòng Văn hóa-Thông tin huyện thay vì nhận sắc từ thủ sắc. Ngoài ra, đoàn rước sắc hiện nay còn có sự góp mặt của các tộc người thiểu số, đặc biệt là sự tham gia của nữ giới. Lễ rước sắc cũng được điều chỉnh từ 8h sáng thành 16h chiều ngày 15 tháng Tư âm lịch (lệ xuân), ngày 15 tháng Chín âm lịch (lệ thu).

Như vậy, nhìn một cách tổng quát, các truyền thống mới được sáng tạo trong lễ hội điện Trường Bà thể hiện tập trung ba điểm chính: i, Gia tăng vai trò của các tổ chức quan phương vào việc điều hành, tổ chức lễ hội; ii, Mở rộng cấu trúc tộc người tham gia tổ chức lễ hội; và iii, Bổ sung các thực hành văn hóa mới trong tiến trình lễ hội. Những sáng tạo này đã mang lại một diện mạo mới, tạo nên những thay đổi đáng kể, về cả hình thức, nội dung lẫn ý nghĩa, cho lễ hội điện Trường Bà, thời kỳ sau Đổi mới.

4. Những mục đích, ý nghĩa khác nhau từ việc sáng tạo truyền thống lễ hội điện Trường Bà

4.1. Củng cố mối đoàn kết tộc người

Cố kết cộng đồng làng xã, liên làng - vùng, cộng đồng tộc người, cộng đồng quốc gia là chức năng vốn có của lễ hội truyền thống. Lễ hội điện Trường Bà cũng không là ngoại lệ. Căn cứ vào các nguồn sử liệu và các nghiên cứu về Trường Lũy, về các tộc người miền Tây Quảng Ngãi, có thể nhận thấy trong lịch sử, xung đột giữa các tộc người ở tỉnh này đã có thời điểm tương đối trầm trọng [1], [10]. Sự tham gia của người Cor vào lễ hội điện Trường Bà, tuy mờ nhạt, nhưng vẫn được xem là chiến lược nhằm hóa giải mâu thuẫn giữa các tộc người Kinh - Thượng. Trong bối cảnh hiện nay, việc mở rộng sự tham gia của các tộc người trong quá trình phục dựng lễ

hội điện Trường Bà đã góp phần tạo ra một môi trường lấy sự chia sẻ, hòa đồng làm nền tảng. Từ khi lễ hội điện Trường Bà được phục dựng cho đến nay, chính quyền huyện Trà Bồng luôn nhấn mạnh: “*Thông qua các hoạt động của lễ hội tạo nên sự đoàn kết cộng đồng các dân tộc huyện Trà Bồng và các dân tộc khác trên mảnh đất Việt Nam*”. Điều này cho thấy mục đích hàng đầu của việc sáng tạo truyền thống trong lễ hội điện Trường Bà chính là nhằm củng cố khối đoàn kết toàn dân, cố kết tộc người, trong bối cảnh xã hội mới vốn đang bị tác động mạnh mẽ của kinh tế thị trường và xu hướng hiện đại hóa. Đây cũng chính là một trong những nội dung mà Hobsbawm đã chỉ ra trong hệ thống lý thuyết của mình.

4.2. Nâng cấp di tích và lễ hội

Năm 2014, Ủy ban nhân dân tỉnh Quảng Ngãi trình Hồ sơ *Lý lịch di tích* (2014) lên Bộ Văn hóa, Thể thao và Du lịch đề nghị công nhận điện Trường Bà là di tích lịch sử quốc gia. Trong việc đánh giá giá trị di tích, hồ sơ đặc biệt nhấn mạnh điện Trường Bà là một di tích lịch sử độc đáo, với sự tích hợp các yếu tố văn hóa của nhiều tộc người, là biểu tượng sinh động cho truyền thống đoàn kết các dân tộc anh em đang sinh sống trên mảnh đất Trà Bồng. Giá trị to lớn này không chỉ được biểu hiện qua kiến trúc điện thờ, mang đậm dấu ấn văn hóa Việt - Hoa, qua các nhân vật được phụng thờ, mà còn thể hiện một cách sinh động, rõ nét qua sự tham gia của tộc người Cor trong lễ hội. Hồ sơ cho biết: “*hàng năm vào ngày 15, 16 tháng 4 người Cor tập trung về điện Trường Bà để làm lễ dâng hương, múa cà-đáo, biểu diễn nhạc chiêng. Đây chính là điểm giá trị đặc biệt của điện Trường Bà chứng minh cho sự hòa hợp, đoàn kết Kinh - Thượng, vốn có từ lâu đời...*”. Có thể thấy, các nhà quản lý văn hóa địa phương đã xem sự tham gia của các tộc người và sự hiện diện của các yếu tố văn hóa của các tộc người, trong lễ hội điện Trường Bà, là yếu tố quan trọng

góp phần làm nên giá trị của di tích, làm cho di tích trở thành biểu tượng của sự đoàn kết các tộc người Kinh - Thượng.

Ngoài những nhận định về giá trị di tích, hồ sơ còn mô tả tỉ mỉ, chi tiết lễ hội điện Trường Bà. Hình ảnh lễ hội, với sự tham gia của nhiều tộc người, theo đó đã góp phần kiến tạo nên bản sắc văn hóa địa phương đa sắc tộc cho vùng đất Trà Bồng. Các mối quan hệ cộng cư, cộng cảm, giao lưu buôn bán giữa ba tộc người Kinh - Hoa - Cor trong lịch sử cũng được khơi dậy, qua sự tham gia của các tộc người trong lễ hội. Hồ sơ cũng đặc biệt nhấn mạnh đến các thành tố văn hóa của hai tộc người Kinh và Cor trong lễ hội: “Ở lễ hội điện Trường Bà, sự giao thoa văn hóa, tính cố kết cộng đồng Kinh - Thượng được thể hiện khá rõ nét: Người Việt có hương hoa, trà quả, rượu, thịt... thì người Cor có quế, trầu cau, mật ong... hay trong nghi thức tế lễ, người Việt có lễ tế ngoại đàn, lễ tế chính điện... thì người Cor có lễ hiến tế/lễ ăn trâu... hoặc trong hội tế, người Việt có hát bội, hát bả trạo, đánh cờ người, kéo co... thì người Cor có tiếng cồng chiêng, có các điệu múa cà-đáo, xà-ru, a-giới, có đi cà kheo...”. Có thể thấy, việc bổ sung các thực hành văn hóa Cor, từ khi lễ hội điện Trường Bà được phục hồi đến nay, đã được các nhà quản lý văn hóa địa phương sử dụng triệt để, nhằm khẳng định giá trị của di tích và lễ hội.

Ở đây, cần lưu ý rằng, các thành tố văn hóa của người Cor được thực hành trong lễ hội điện Trường Bà đều là những nét văn hóa đặc trưng, tiêu biểu, đại diện cho truyền thống văn hóa của tộc người đã được trao truyền qua bao thế hệ. Theo chia sẻ của một vị lãnh đạo địa phương: “Những năm trước lễ hội này chỉ ở quy mô nhỏ, do Ủy ban nhân dân thị trấn Trà Xuân tổ chức; trong hai năm nay, huyện Trà Bồng đã nâng tầm quy mô của lễ hội, nhằm tuyên truyền, quảng bá rộng rãi trong và ngoài nước với mong muốn nâng tầm di tích và lễ hội điện Trường Bà thành di tích và lễ hội cấp quốc gia và việc tổ chức lễ hội

cũng sẽ thu hút khách du lịch đến với Trà Bồng” [3]. Kể lại quá trình này, một cán bộ phòng Văn hóa thông tin huyện cho biết: “Điện Trường Bà được xếp loại di tích cấp tỉnh hồi năm chín mấy sau đó mới giao cho thị trấn quản lý. Hồi đó mấy ai biết về điện Trường Bà Trà Bồng, sau này mới thấy cần nâng tầm di tích lên cấp huyện, thứ nhất là để quảng bá cho hoạt động du lịch, tạo điều kiện cho người dân trên mọi miền đất nước này biết. Thứ hai, trên cơ sở công nhận di sản cấp quốc gia. Phương án này được đưa lên từ năm 2011, 2012, 2013, chót lại năm 2014 rồi mới đưa ra ngoài Bộ. Rồi sau đó cây đa Trường Bà được công nhận là cây di sản Việt Nam. Rồi tiếp tục cái lễ hội” (Tư liệu điền dã năm 2017). Kết quả là, ngày 09/8/2014, Bộ Văn hóa Thể thao và Du lịch đã ký Quyết định số 1388/QĐ-BVHTTDL về việc xếp hạng di tích lịch sử cấp quốc gia với di tích điện Trường Bà. Năm 2017, Bộ Văn hóa, Thể thao và Du lịch tiếp tục công nhận lễ hội điện Trường Bà là Di sản Văn hóa Phi vật thể Quốc gia, theo quyết định số 1852/QĐ-BVHTTDL, ngày 08/5/2017.

Như vậy, có thể thấy việc sáng tạo truyền thống lễ hội điện Trường Bà, trong quá trình phục dựng lễ hội, không chỉ nhằm mục đích cố kết cộng đồng tộc người mà còn nằm trong lộ trình di sản hóa di tích và lễ hội điện Trường Bà.

4.3. Thúc đẩy phát triển tiềm năng du lịch địa phương

Năm 2012, Ủy ban Nhân dân tỉnh Quảng Ngãi ban hành Quyết định số 14/QĐ-UBND, ngày 20/6/2012 về việc Quản lý các điểm du lịch trên địa bàn tỉnh Quảng Ngãi. Theo đó, huyện Trà Bồng được xác định có 3 khu du lịch: khu du lịch nghỉ dưỡng Cà Đam, khu du lịch sinh thái thác Cà Đú và khu du lịch tâm linh điện Trường Bà. Căn cứ vào quyết định này, Ủy ban Nhân dân huyện đã đưa lễ hội điện Trường Bà vào chương trình du lịch Trà Bồng, “là sự kiện quan trọng hàng năm về văn hóa tâm linh của huyện, tạo điều kiện cho việc phát triển du lịch, góp phần

cho công cuộc giảm nghèo nhanh và bền vững”

Cũng từ năm 2012, lễ hội điện Trường Bà được bổ sung thêm các truyền thống mới: lễ ăn trâu của người Cor; lễ thả hoa đăng; sự tham gia của các tộc người thiểu số ngoại tỉnh (Xơ đăng, Cadong, Cơ tu, Thái...), trình diễn nghệ thuật, giao lưu văn hóa của các tộc người, cuộc thi người đẹp hương quê... Trong một cuộc phỏng vấn do tác giả Võ Thị Thảo thực hiện, lãnh đạo phòng Văn hóa thông tin huyện Trà Bồng cũng cho biết: “*Từ năm 2012, tại lễ hội có thêm lễ thả hoa đăng và lễ hiến trâu ngoài sân điện. Hai lễ thức này là hai lễ thức mới đưa vào lễ hội trong ba năm nay nhằm tạo điểm nhấn, thu hút khách du lịch và người dân tham gia ngày càng đông hơn*” [6].

Hiện nay, các trang tin du lịch như dulichvietnam.com.vn; vietnamtourism.com; tourdulichdaolyson.com; tapchidulich.com.vn; vietspacetravel.com.vn; tyvn.esy.es; v.v... đều khẳng định nét độc đáo của lễ hội điện Trường Bà là sự tích hợp, đan xen yếu tố văn hóa đa tộc người. Chương trình Điểm hẹn văn hóa phát sóng trên VTV1 cũng khẳng định “*Lễ hội điện Trường Bà đã thể hiện sự giao thoa văn hóa đậm nét giữa các dân tộc anh em*” là “*điểm nhấn du lịch vùng cao Trà Bồng*”. Một số ấn phẩm du lịch như *Ấn tượng Quảng Ngãi*, *Hướng dẫn du lịch Quảng Ngãi*, khi giới thiệu về di tích và lễ hội điện Trường Bà, đều chọn hình ảnh lễ ăn trâu và múa *cà-đáo* của tộc người Cor, trong lễ hội điện Trường Bà, làm hình ảnh đại diện cho lễ hội.

Về lượt khách tham quan, trong diễn văn khai mạc lễ hội điện Trường Bà năm 2015, UBND huyện Trà Bồng cho biết: “*từ năm 2012 đến nay, lễ hội đã thu hút được du khách trên cả nước và quốc tế; trong năm 2014, đã đón hơn 40.000 lượt khách về tham quan, thưởng ngoạn, góp phần quảng bá du lịch trên địa bàn huyện nói riêng, Quảng Ngãi nói chung*”. Vì vậy, có thể nói, những sáng tạo truyền thống lễ hội điện Trường Bà, thực sự, đã góp phần tích cực trong việc phát triển du lịch tâm linh ở địa phương.

5. Kết luận

Lễ hội điện Trường Bà đã có những thời kỳ bị gián đoạn, và việc tập trung phục dựng lễ hội, hàng năm, như hiện nay có thể coi là một thành công đáng trân trọng của chính quyền và nhân dân địa phương, trong thời kỳ Đổi mới. Hơn thế nữa, quá trình phục hồi lễ hội điện Trường Bà còn ghi nhận những truyền thống mới được sáng tạo trong bối cảnh đương đại: sự mở rộng thành phần tộc người tham gia tổ chức lễ hội với tư cách đồng chủ thể, với các thực hành văn hóa hoàn toàn mới (lễ ăn trâu, đấu chiêng, múa *cà-đáo* của người Cor, v.v...). Nỗ lực này đã mang lại những kết quả tích cực: điện Trường Bà đã được Bộ Văn hóa, Thể thao và Du lịch công nhận là di tích lịch sử - văn hóa quốc gia, đặc biệt đã xếp lễ hội điện Trường Bà vào Danh mục Di sản Văn hóa Phi vật thể Quốc gia. Các cộng đồng tộc người, trong và ngoài địa phương, đã có sự liên kết, cộng cảm, chia sẻ trong một sự kiện văn hóa chung; từ đó, một bản sắc văn hóa địa phương đa sắc tộc cũng đã và đang được kiến tạo. Thông qua đó, tính cố kết tộc người và khối đại đoàn kết toàn dân có cơ hội được củng cố. Nhiều khách thập phương trên cả nước đã biết đến điện Trường Bà, lễ hội điện Trường Bà, với các nghi lễ độc đáo của các tộc người Kinh - Thượng cùng tham gia. Đó cũng chính là một trong những nguồn lực quan trọng để địa phương có thể thúc đẩy phát triển kinh tế du lịch.

Ở góc độ lý thuyết, quá trình phục dựng lễ hội điện Trường Bà, với những sáng tạo truyền thống đã và đang tiếp diễn, cũng là những điển hình sinh động, làm sáng tỏ các luận điểm của lý thuyết *Sáng tạo truyền thống*. Qua nghiên cứu trường hợp phục dựng lễ hội điện Trường Bà ở huyện vùng cao Trà Bồng, tỉnh Quảng Ngãi, có thể khẳng định truyền thống là một tiến trình liên tục được sáng tạo, được chọn lọc có chủ đích, dựa vào các chất liệu có sẵn của quá khứ, nhằm hiện thực hóa các mục tiêu khác nhau ở hiện tại, theo nhu cầu của các bên tham gia và sự chuyển biến tích cực, không ngừng nghỉ trong tiến trình phát triển của xã hội.

Tài liệu tham khảo

- [1] Nguyễn Đức Cung (1998), *Lịch sử vùng cao qua Vũ Man tạp lục thư*, Nxb. Nhật Lệ, Philadelphia.
- [2] Cao Chư (2009), *Văn hóa cổ truyền dân tộc Cor – tổng thể và những giá trị đặc trưng*, Nxb Đà Nẵng.
- [3] Hồng Long (2013), *Lễ hội độc đáo Điện Trường Bà ở Trà Bồng Quảng Ngãi*, <http://www.nhandan.com.vn/vanhhoa/di-san/item/20412102-1%E1%BB%85-h%E1%BB%99i-%C4%91%E1%BB%99c-%C4%91%C3%A1o-%C4%91i%E1%BB%87n-tr%C6%B0%E1%BB%9Dng-b%C3%A0-%E1%BB%9F-tr%C3%A0-b%E1%BB%93ng-qu%E1%BA%A3ng-ng%C3%A3i.html>, truy cập ngày 26 tháng 9 năm 2018.
- [4] Nguyễn Văn Mạnh (1995), “Đền Trường Bà ở Trà Bồng”, Tạp chí *Cẩm Thành*, số 6.
- [5] Oscar Salemink (2013), “Những vị tổ tiên đương đại hay những người em? Các dân tộc thiểu số Việt Nam trong câu chuyện dân tộc và thực hành nghi lễ”, *Tín ngưỡng thờ cúng tổ tiên trong xã hội đương đại (Nghiên cứu trường hợp tín ngưỡng Hùng Vương ở Việt Nam)*, Nxb. Văn hóa thông tin, Hà Nội.
- [6] Võ Thị Thảo (2015), *Lễ hội điện Trường Bà, Trà Bồng, tỉnh Quảng Ngãi – Vấn đề bảo tồn và phát huy giá trị*, Luận văn thạc sỹ, Ngành Quản lý văn hóa, Khoa Văn hóa, trường Đại học Văn hóa Tp. Hồ Chí Minh.
- [7] Nguyễn Đăng Vũ (2002), “Thờ Mẫu/thờ Bà một hiện tượng văn hóa tín ngưỡng phổ biến ở Quảng Ngãi”, *Quảng Ngãi - một số vấn đề lịch sử văn hoá*, Nxb. Khoa học xã hội, Hà Nội.
- [8] Nguyễn Đăng Vũ (2004), “Đền Trường Bà Trà Bồng tín ngưỡng và giao lưu văn hóa”, Tạp chí *Cẩm Thành*, số 35.
- [9] Nguyễn Đăng Vũ (2015), “Điện Trường Bà – Trà Bồng - Đặc trưng di tích và lễ hội”, Hồ sơ *Lý lịch di tích*, Sở Văn hóa Thể thao và Du lịch tỉnh Quảng Ngãi.
- [10] Quốc sử quán triều Nguyễn (1821-1909), **Đại Nam thực lục**, bản dịch Nguyễn Ngọc Tỉnh, Đào Duy Anh hiệu đính (2001), Nxb. Giáo Dục, Hà Nội.
- [11] Eric Hobsbawm (1983), *The Invention of Tradition*, Cambridge University Press.

Agglomeration economies and new economic geography: A review

Đánh giá về lý thuyết hội tụ kinh tế và tân địa lý kinh tế

Hien-Thanh Hoang

Hoàng Thanh Hiền

*Institute of Socio-Economic Research, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam
Viện Nghiên cứu Kinh tế - Xã hội, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam*

(Ngày nhận bài: 08/10/2018, ngày phản biện xong: 05/11/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Abstract

This article introduces the new economic geography (NEG), and key features of theory on agglomeration economies and spatial economies in Core - Periphery (CP) model. Firstly, the theoretical framework is explored by presenting the fundamental logic of NEG. Then, the CP model, with details of micro-foundation, is summarised to provide a framework for analysing the impacts of globalisation and regional integration on the spatial economy.

Keywords: New economic geography, agglomeration economy, Core - Periphery model.

Tóm tắt

Bài báo này giới thiệu về mô hình tân địa lý kinh tế (NEG) và các đặc trưng của lý thuyết về hội tụ kinh tế và không gian kinh tế thông qua mô hình Trung tâm - Ngoại vi (CP). Đầu tiên, bài viết sẽ giới thiệu về các kiến thức giúp xây dựng nên mô hình tân địa lý kinh tế. Sau đó bài viết sẽ trình bày các dạng thức toán cơ sở vi mô của mô hình CP nhằm cung cấp một nền tảng cho việc phân tích và đánh giá tác động của toàn cầu hóa và hội nhập kinh tế vùng trên nền tảng không gian kinh tế.

Từ khóa: Tân địa lý kinh tế, hội tụ kinh tế, mô hình Trung tâm - Ngoại vi.

1. Introduction

Economic activities are always relevant to the two dimensions of time and space. While time is often integrated into economic theoretical considerations, the study of where economic activities take place is almost ignored by mainstream economists. In fact, in the real world, spatial distributions of population and employment are never smooth. In addition to the uneven endowment of natural resources, economic forces called the second nature also play a dominant role in shaping economic geography. Though this subject was once regarded intractable, some exciting new models dealing with increasing

returns and monopoly competition have emerged [1]. In the wave of increasing - returns revolution, the new trade and new growth theory are born successively. Deriving from Krugman's [2] seminal work on trade theory, the use of NEG has emerged as a trend in the study of the spatial distribution of economic activity. The central premise of NEG rests on the notion that economic agglomeration is a self - reinforcing phenomenon and responsible for creating regional inequality. Since then, a large amount of improved works under this framework have been developed to analyse the impacts of globalisation and regional integration on the spatial economy.

NEG has been successful in offering rationales for the formation and existence of economic agglomeration or the cluster in geographical space. NEG provides an equilibrium framework to explain the market access forces pulling economic activities together and the market - crowding ones pushing them apart, resulting from the trade - offs between increasing returns and mobility costs. Compared to its antecedents such as regional science and urban economics, NEG attempts to enter the black box of agglomeration economies and show the self - reinforcing character of spatial concentration from more fundamental considerations [3]. Another merit of NEG is that the formation of economic agglomeration is derived explicitly based on a full micro foundation. Economic space is represented as the outcome of the equilibrium individual's interaction.

The aim of this paper is to review the main contributions to NEG with a particular focus on the effects of economic integration on spatial development. The theoretical framework is explored by presenting the fundamental framework of NEG and successively looking at the principal models of NEG, CP model. Clearly, the information included in this text is not exhaustive of the literature on NEG⁽¹⁾.

2. The framework of NEG

NEG was initially developed to explain the agglomeration of economic activity in an otherwise ex ante identical space. In essence, it argues that the origin and pattern of economic agglomeration reflect the interplay between increasing returns to scale at the plant level, external economies at the regional level and trade costs [5].

A distinct feature separating NEG from its predecessors lies in its use of the Dixit - Stiglitz

[1] monopolistic competition model to capture increasing returns at the plant level. Specifically, the Dixit - Stiglitz model showed that an atomistic firm in monopolistic competition can reduce average cost by simply supplying only a single variety to a market with an infinite number of consumers exhibiting the love - for - variety preference.

However, the existence of increasing returns at the plant level is a necessary, but not the sole condition for economic agglomeration to occur. Alternatively, Martin [9] pointed out that trade cost associated with shipping goods from one location to another is an important force driving economic agglomeration. In NEG, trade cost is often modelled as a variation of iceberg trade cost, commonly found in international trade theory. The assumption underlying iceberg trade cost is that only a portion of the original quantity of manufactured goods arrives at the final destination, with the rest dissolving en route. Tabuchi [10] showed that economic agglomeration fails to emerge when trade cost is either sufficiently high or sufficiently low, because each location is self - sufficing. Between these two extremes, Fujita and Thisse [11] demonstrated that sudden economic agglomeration can occur under an intermediate level of trade cost, because increasing returns from locating a mega production facility in the largest market is more than offsetting the cost of serving smaller markets directly from that facility.

In addition to increasing returns at the plant level, trade cost can also be offset by external economies at the regional level arising from economic agglomeration. According to Fujita and Thisse [11], these external economies can be further separated into two categories. The first is pecuniary externalities, which refers to monetary benefits brought about by economic agglomeration in market - based interactions. For example, economic agglomeration often generates additional income and demand for local residents and firms because it enlarges the size of the local market [12]. The second is technological externalities, which

⁽¹⁾ Relevant theoretical and empirical reviews of NEG include Ottaviano and Puga [4], Baldwin, et al. [5], Redding and Venables [6], Head Head and Mayer [7] and Redding [8].

refers to those positive externalities affecting an individual's utility or a firm's production function through non - market interactions. For example, the sharing of information often benefits all firms in the local production network.

The formation of industrial clusters is often regarded as the best example encapsulating both pecuniary externalities and technological externalities. History shows that an industrial cluster typically emerges from the interactions of the searching and matching functions among specialised workers and firms in the local labour market [13]. Apart from labour - market pooling, locating inside a cluster allows firms greater access to specialised inputs and to participate in local production networks [3]. Further, geographical proximity alleviates the distance - decay effect in transmitting proprietary knowledge and know - how [11]. Taken together, these positive externalities effectively reduce production cost, which attracts more firms to the cluster, further enlarging the extent of economic agglomeration [14].

While pecuniary externalities and technological externalities explain the emergence of industrial clusters and how economic agglomeration becomes a self - reinforcing process, they cannot explain why certain clusters suit particular industries better than others. In order to explain this phenomenon, Rosenthal and Strange [13], Belleflamme, et al. [15], Feldman [16] and Henderson [17], among others, drew on regional economics and re-categorised externalities into localisation economies and urbanisation economies⁽²⁾. Specifically, localisation economies refers to those externalities generated by the geographical proximity of firms in the same industry, while urbanisation economies includes those externalities related to the scale and diversity of local economic activity. From a different perspective, Junius [18] regarded localisation

economies as those externalities that are external to firms but internal to an industry within the cluster and urbanisation economies as those externalities that are external to industries but internal to the cluster.

3. The Core - Periphery model

The Core - Periphery (CP) model has revolutionised the study of economic geography [19]. As Ottaviano and Thisse [12] pointed out, it is the first model applying the concept of general equilibrium to economic agglomeration. It was originally developed by Krugman (1991), and later refined by Fujita, et al. [3] and Baldwin, et al. [5], among others, to explain the spatial concentration of manufacturing activity.

The original CP model assumes two symmetric regions (North and South), two sectors (agriculture and manufacturing) and two factors of production (agricultural and manufacturing workers). Without loss in generality, it assumes perfect competition in the agricultural sector, which hires agricultural workers to produce a homogeneous commodity. As a mark of distinction, it assumes monopolistic competition in the manufacturing sector, which employs manufacturing workers to produce differentiated varieties. Finally, it assumes zero trade cost in moving the agricultural commodity between regions, but imposes iceberg trade cost on the inter-regional flow of manufacturing varieties. This assumption on trade cost, in effect, guarantees agricultural workers in both regions receiving the same real wage rate [20]⁽³⁾. However, monopolistic competition, coupled with iceberg trade cost, suggests that manufacturing workers in each region can receive different real wage

⁽²⁾ In regional economics, localisation economies is sometimes also referred to as the Marshall - Arrow - Romer externalities, while urbanisation economies is also known as the Jacobian externalities.

⁽³⁾ If the price of the homogenous agricultural good is lower in one region, then there is riskless profit to be made by purchasing the good in the low-price region and re-selling it in the high-price region. This arbitrage principle ensures that the price of the agricultural good will eventually converge to the same level, which will also be reflected in the same real wage rate received by the agricultural workers in both regions.

rates. Unlike conventional comparative static analysis, the CP model introduces the notion of dynamic equilibrium by allowing manufacturing workers the freedom to move between regions, in response to changes in the real wage rate. As explained below, economic agglomeration occurs as a result of the inter-regional migration of manufacturing workers over time.

3.1. Assumptions

Two sectors: Agriculture (A) and Manufacture (M)

Agriculture: perfect competition and constant return of scale.

Manufacture: Monopolistic competition and increasing return.

Two regions: North (N) and South (S)

Two factors: Peasant (immobile) and Workers (mobile)

No trade cost for agricultural products within region or across border.

Iceberg trade cost for manufactured products: $\tau < 1$, that is when transport one unit of manufactured product in North/South to other region, only unit arrives.

Utility function is in Cobb-Douglas function: $U = C_M^\mu C_A^{1-\mu}$, where C_M : consumption of manufactured goods, C_A : consumption of agricultural products.

Consumption of manufactured goods is a CES composite of manufacturing varieties, c_p , that is: $c_M = \left[\sum_{i=1}^N c_i^{\frac{\sigma-1}{\sigma}} \right]^{\frac{\sigma}{\sigma-1}}$, $\sigma > 1$ is elasticity of substitution among products. N is the large number of potential products.

The only endowment in CP model is labour. For simplicity we assume that the world population is equal to 1 and divided into two sectors:

Workers: mobile across regions, and equals to a fraction of world population. We have: $L_1 + L_2 = \mu$, where: L_1 : workers in North, L_2 : workers in South.

Peasants: immobile, and evenly divided at $\frac{1-\mu}{2}$ in each region.

Production function of an individual manufactured good i involves a marginal cost and fixed cost: $L_{Mi} = \alpha + \beta x_i$, the input cost function for firm i will be: $w_i(\alpha + \beta x_i)$, where x_i is the quantity output, L_{Mi} is the labour input for producing good i , $w_i\alpha$ fixed cost, βw_i : marginal cost (MC). w_i is wage rate of workers in region i .

One firm will produce x_i quantity output at p_i price, hence firm profit maximisation require $\max_{x_i} \pi = p_i x_i - w_i(\alpha + \beta x_i)$. The first - order condition for an optimal solution is:

$$p_i + p_i' x_i - \beta w_i = 0 \leftrightarrow p_i + p_i' x_i = \beta w_i \quad (1)$$

or marginal revenue (MR) = marginal cost (MC).

Multiplied $p_i' x_i$ with $\left(\frac{p_i}{p_i}\right)$, we have:

$$p_i' x_i = p_i \left(p_i' \frac{x_i}{p_i} \right) = -p_i \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (2)$$

where ε represents the price elasticity of market demand in Cournot competition with N firms, the negative sign in equation (2) represents the inelasticity of demand (firm only can increase its quantity sale by decreasing its price).

From (1) and (2) we have:

$$p_i - p_i \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) = \beta w_i \leftrightarrow p_i \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) = \beta w_i \quad (3)$$

In Cournot competition we have:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\sigma} + \left(1 - \frac{1}{\sigma} \right) s_i \quad (4)$$

where s_i represents firm's market share. In the CP model we assume that the market contains many firms and N raises to infinitive, hence s_i falls to zero or elasticity ε equals σ . From (3) and (4) we have: $p_i = \left(\frac{\sigma}{\sigma-1} \right) \beta w_i$. If we choose p_1, p_2 represents price in region 1 (North) and region 2 (South), respectively, therefore:

$$p_1 = \left(\frac{\sigma}{\sigma-1} \right) \beta w_1 \quad (5)$$

Similarly, in region 2 we have:

$$p_2 = \left(\frac{\sigma}{\sigma-1} \right) \beta w_2 \quad (6)$$

where w_1 and w_2 are the wage rate of workers

in North and South respectively. Comparing the price of representative products we have:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{w_1}{w_2}$$

Free entry drives profit to zero, hence: $p_i x_i - w_i(\alpha + \beta x_i) = 0$. Thus, all firms produce the same output regardless of the wage rate:

$$\begin{aligned} (p_1 - \beta w_1)x_1 &= \alpha w_1 \\ \Leftrightarrow \left(\left(\frac{\sigma}{\sigma - 1} \right) \beta w_1 - \beta w_1 \right) x_1 & \\ = \alpha w_1 \Leftrightarrow \left[\frac{1}{\sigma - 1} \right] x_1 &= \frac{\alpha}{\beta} \end{aligned}$$

or $x_1 = x_2 = \frac{\alpha(\sigma - 1)}{\beta}$. This implies that the number of manufactured goods produced in each region is proportional to the number of workers, so that $\frac{L_1}{L_2} = \frac{n_1}{n_2}$, where n_i is manufactured output in region i , $i = 1$ (North), 2 (South).

3.2. Short - run equilibrium

The allocation of workers between regions may be taken as given. We define C_{11} as the consumption in North of a representative North's product, and C_{12} as the consumption in North of a representative South's product. The price of local product is p_1 while we assume no trade cost within region. However, the price for product from region 2 should include trade cost (τ) that is $\frac{p_2}{\tau}$ ⁽⁴⁾. The relative demand for region 1 (North) is

$$\frac{C_{11}^{-1/\sigma}}{C_{12}^{-1/\sigma}} = \frac{p_1}{p_2/\tau} \Leftrightarrow \frac{c_{11}}{c_{12}} = \left(\frac{p_1 \tau}{p_2} \right)^{-\sigma} = \left(\frac{w_1 \tau}{w_2} \right)^{-\sigma} \quad (7)$$

Define Z_{11} as the ratio of region 1 expenditure on local manufactures to that on manufactures from region 2. The more goods produced in region 1, the higher their share of expenditure for any given relative price. Thus

$$Z_{11} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \left(\frac{p_1 \tau}{p_2} \right) \left(\frac{c_{11}}{c_{12}} \right) = \left(\frac{L_1}{L_2} \right) \left(\frac{w_1 \tau}{w_2} \right)^{1-\sigma} \quad (8)$$

Similarly, the ratio of region 2 spending on region 1 products to spending on local products is

$$Z_{12} = \left(\frac{L_1}{L_2} \right) \left(\frac{w_1}{w_2 \tau} \right)^{1-\sigma} \quad (9)$$

The total income of region 1 workers is equal to the total spending on these products in both regions. Define Y_1 and Y_2 be the regional incomes. Recalling that the wage rate of peasants is numeraire ($w_A = 1$), we have:

$$Y_1 = \frac{1 - \mu}{2} + w_1 L_1 \quad (10)$$

$$Y_2 = \frac{1 - \mu}{2} + w_2 L_2 \quad (11)$$

The income of region 1 workers is

$$w_1 L_1 = \mu \left[\left(\frac{Z_{11}}{1 + Z_{11}} \right) Y_1 + \left(\frac{Z_{12}}{1 + Z_{12}} \right) Y_2 \right] \quad (12)$$

The income of region 2 workers is

$$w_2 L_2 = \mu \left[\left(\frac{1}{1 + Z_{11}} \right) Y_1 + \left(\frac{1}{1 + Z_{12}} \right) Y_2 \right] \quad (13)$$

Equations (8) - (13) determine wage of workers in each region given the distribution of labour between region 1 and 2. It is clearly that if $L_1 = L_2$, then $w_1 = w_2$.

3.3. Long - run equilibrium

In long - run workers can move between regions and they are interested in real wages but not nominal wages. Moreover, workers in the larger population region will face a lower price for manufactured goods (forward linkages). Let $f = \frac{L_1}{\mu}$ denote the share of manufacturing labour in region 1, the price index of manufactured goods are

$$G_1 = \left[f w_1^{(1-\sigma)} + (1 - f) \left(\frac{w_2}{\tau} \right)^{(1-\sigma)} \right]^{\frac{1}{1-\sigma}} \quad (14)$$

$$G_2 = \left[f \left(\frac{w_1}{\tau} \right)^{(1-\sigma)} + (1 - f) (w_2)^{(1-\sigma)} \right]^{\frac{1}{1-\sigma}} \quad (15)$$

Denote real wage by ω , then the real wages of workers in each region are $\omega_1 = w_1 G_1^{-\mu}$, and $\omega_2 = w_2 G_2^{-\mu}$, hence $\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{w_1}{w_2} \left(\frac{G_1}{G_2} \right)^{-\mu}$

⁽⁴⁾ Given that our focus is on shipping goods between two regions, we will assume that any shipping of goods within each region incurs zero trade cost.

From (14) and (15), it can be noted that if $w_1 = w_2$, a shift of workers from region 2 to region 1 will lower the price index G_1 and raise G_2 . As a consequence, this will raise real wages in region 1 in relative to real wages in region 2. Therefore, this provides forward linkages force for agglomeration: workers in region with larger population face a lower price for manufactured goods.

In the symmetry position, $f = \frac{1}{2}$, that is two regions have equal number of workers, and they offer equal real wage rates. However, this does not provide enough condition for stable equilibrium. If $\frac{\omega_1}{\omega_2}$ decreases with f , workers tend to migrate out of the region with larger workforce or we have regional convergence. In contrast, if $\frac{\omega_1}{\omega_2}$ increases with f , workers tend to migrate into the region that has larger workforce, or we have regional divergence.

Stability in CP model depends on three structural parameters of the model. They are the share of expenditure on manufactured goods (μ), the elasticity of substitution among products (σ), and the Iceberg transportation cost (τ).

4. Conclusions

This paper has surveyed theoretical and mathematic foundation relating to NEG. Firstly, it has provided the conceptual framework of NEG, in order to understand the emergence of spatial agglomeration of economic activity. Additionally, the CP model has proved helpful for understanding the interplay between agglomeration forces and dispersion force in two symmetric regions. Finally, details of mathematic setup for CP model are presented in order to provide a framework for researchers who interest in examining the spatial economic activities.

References

- [1] Dixit, A. and J.E. Stiglitz, Monopolistic Competition and Optimum Product Diversity. *American Economic Review*, 1977. 67(3): p. 297-308.
- [2] Krugman, P., Increasing Returns and Economic Geography. *Journal of Political Economy*, 1991. 99(3): p. 483-499.
- [3] Fujita, M., P. Krugman, and A.J. Venables, *The Spatial Economy: Cities, Regions, and International Trade*. 1999, The United States of America: The MIT Press, Cambridge, Massachusetts. 70 pages.
- [4] Ottaviano, G. and D. Puga, Agglomeration in the global economy: A survey of the "new economic geography". *World Economy*, 1998. 21: p. 707-731.
- [5] Baldwin, R., et al., *Economic Geography and Public Policy*. 2003, Princeton, New Jersey, United States of America: Princeton University Press. 59 pages.
- [6] Redding, S. and A.J. Venables, Economic Geography and International Inequality. *Journal of International Economics*, 2004. 62: p. 53-82.
- [7] Head, K. and T. Mayer, The Empirics of Agglomeration and Trade, in *Handbook of Regional and Urban Economics*. 2004, Cities and Geography. p. 2609-2669.
- [8] Redding, S.J., The Empirics of New Economic Geography. *Journal of Regional Science*, 2010. 50(1): p. 297-311.
- [9] Martin, R., The new "geographical turn" in economics: some critical reflections. *Cambridge Journal of Economics*, 1999. 23: p. 65-91.
- [10] Tabuchi, T., Urban Agglomeration and Dispersion: A Synthesis of Alonso and Krugman. *Journal of Urban Economics*, 1998. 44: p. 333-351.
- [11] Fujita, M. and J.-F. Thisse, Economics of Agglomeration. *Journal of the Japanese and International Economics*, 1996. 10: p. 339-378.
- [12] Ottaviano, G. and J.-F. Thisse, Agglomeration and economic geography. *Handbook of Urban and Regional Economics*, 2004. 4(4).
- [13] Rosenthal, S.S. and W.C. Strange, Evidence on the Nature and Source of Agglomeration Economies. *Handbook of Urban and Regional Economics*, 2002. 4.
- [14] Krugman, P. and A.J. Venables, Globalization and the Inequality of Nations. *The Quarterly Journal of Economics*, 1995. 110(4): p. 857-880.
- [15] Belleflamme, P., P. Picard, and J.-F. Thisse, An Economic Theory of Regional Clusters. *Journal of Urban Economics*, 2000. 48: p. 158-184.
- [16] Feldman, M.P., The New Economics Of Innovation, Spillover And Agglomeration: A review of Empirical Studies. *Economics of Innovation and New Technology*, 1999. 8(1-2): p. 5-25.
- [17] Henderson, J.V., Marshall's scale economies. *Journal of Urban Economics*, 2003. 53: p. 1-28.
- [18] Junius, K., The economic geography of production, trade, and development. 1999.
- [19] Fujita, M. and T. Mori, Frontiers of the New Economic Geography*. *Papers in Regional Science*, 2005. 84(3): p. 377-405.

Một số giải pháp nhằm tăng cường thu hút khách đến các điểm di tích lịch sử, văn hóa tại tỉnh Quảng Ngãi

Some solutions to attract visitors to the historical and cultural sites in Quang Ngai province

Lê Hồng Vương
Vuong Le Hong

Khoa Du Lịch, Trường Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

Faculty of Tourism Operations and Hospitality Management, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Viet Nam

(Ngày nhận bài: 18/10/2018, ngày phản biện xong: 11/11/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Tóm tắt

Các di tích lịch sử, văn hóa là một dạng tài nguyên quan trọng bậc nhất trong hệ thống tài nguyên du lịch nhân văn. Tại Quảng Ngãi, tài nguyên du lịch nhân văn nói chung và các di tích lịch sử, văn hóa nói riêng có giá trị lớn. Tuy nhiên, công tác thu hút khách đến các điểm di tích lịch sử, văn hóa chưa được tốt. Tác giả đã tiến hành hệ thống cơ sở lý luận, phân tích thực trạng thu hút khách đến các điểm di tích lịch sử, văn hóa tại Quảng Ngãi, từ đó đề xuất một số giải pháp. Các yếu tố được phân tích cho công tác thu hút khách từ thực trạng đến giải pháp là giá trị tài nguyên, dịch vụ, đội ngũ nhân viên, cơ sở hạ tầng vật chất kỹ thuật phục vụ du lịch, công tác quản lý. Với một số giải pháp được đề xuất, tác giả hi vọng góp phần nhỏ cho việc thu hút khách đến với các di tích lịch sử, văn hóa và phát triển du lịch chung của Quảng Ngãi.

Từ khóa: tài nguyên du lịch nhân văn, di tích lịch sử, văn hóa, dịch vụ, cơ sở hạ tầng.

Abstract

Historical and cultural sites are one of the most important forms of human tourism resources. In Quang Ngai, human tourism resources in general and historical and cultural monuments in particular have great value. However, the mission of attracting tourists to historical and cultural sites is limited. The author has presented some theories and analyzed the situation, then proposed some solutions. The factors used for analyzing real situations and solutions to attracting visitors are the values of resources, services, staffs, infrastructure in tourism and management. Hopefully, with a number of proposed solutions, the author may contribute to attracting visitors to the historical and cultural sites and developing tourism in Quang Ngai.

Keywords: human tourism resources, historical and cultural resources, services, infrastructure.

1. Một số lý luận chung về tài nguyên du lịch nhân văn và các di tích lịch sử, văn hóa

1.1. Khái niệm tài nguyên du lịch nhân văn

Nhóm tác giả Bùi Thị Hải Yến và Phạm Hồng Long đã đưa ra khái niệm về tài nguyên du lịch nhân văn: “Tài nguyên du lịch nhân văn là tài nguyên có nguồn gốc nhân tạo do con người sáng tạo ra. Tuy nhiên chỉ có những tài nguyên nhân văn có sức hấp dẫn đối với du khách và có thể

khai thác phát triển du lịch để tạo ra hiệu quả xã hội, kinh tế, môi trường mới được gọi là tài nguyên du lịch nhân văn” [1].

1.2. Các di tích lịch sử, văn hóa

Theo mục 2, Điều 15, Luật Du lịch (2017), tài nguyên du lịch văn hóa bao gồm di tích lịch sử, văn hóa, di tích cách mạng, khảo cổ, kiến trúc; giá trị văn hóa truyền thống, lễ hội, văn nghệ dân gian và các giá trị văn hóa khác; công trình lao

động sáng tạo của con người có thể được sử dụng cho mục đích du lịch [2].

Theo mục 3, Điều 4, Luật Di sản Văn hóa (2001), di tích lịch sử, văn hóa là công trình xây dựng, địa điểm và các di vật, cổ vật, bảo vật quốc gia thuộc công trình, địa điểm đó có giá trị lịch sử, văn hóa, khoa học [3].

Theo các tiêu chuẩn đánh giá khác nhau, các di tích cũng được phân thành những cấp khác nhau: kỳ quan thế giới, các di sản văn hóa thế giới, di tích cấp quốc gia và địa phương.

Nhóm di tích lịch sử - văn hoá cấp quốc gia và địa phương được chia ra thành các loại sau: các di tích khảo cổ học, các di tích lịch sử, các di tích văn hoá, nghệ thuật và các danh lam thắng cảnh.

- Các di tích khảo cổ: Di tích khảo cổ có thể bị vùi lấp trong lòng đất hoặc hiện diện trên mặt đất. Có quan niệm cho rằng, các di tích khảo cổ (còn gọi là di chỉ khảo cổ) bao gồm 2 loại: di chỉ cư trú (settlement site) và di chỉ mộ táng (burial site). Trong các di chỉ cư trú có thể có di chỉ hang động (cave site) hoặc di chỉ ngoài trời (open site) thường phân bố trên các thềm sông, các bãi sùr đồi, nơi gần nguồn nước.

- Các di tích lịch sử: Di tích lịch sử là những di tích ghi nhận các sự kiện lịch sử hoặc các đặc điểm lịch sử tiêu biểu của các dân tộc trong quá trình phát triển. Lịch sử của mỗi quốc gia là một quá trình lâu dài với nhiều sự kiện được ghi dấu lại. Do vậy, chỉ những di tích nào gắn với các sự

kiện tiêu biểu mới được coi là những di tích lịch sử. Ngoài ra còn có những di tích ghi dấu ấn lịch sử đấu tranh cách mạng, thường là những di tích gắn liền với cuộc đời và hoạt động của những lãnh tụ cách mạng, hoặc gắn với những sự kiện quan trọng trong lịch sử đấu tranh giải phóng dân tộc.

- Các di tích văn hoá - nghệ thuật: Di tích văn hoá nghệ thuật là dạng đặc biệt của các di tích lịch sử - văn hoá, bao gồm các công trình kiến trúc có giá trị hoặc các tác phẩm nghệ thuật khác như tượng đài, các bích họa...

- Các danh lam thắng cảnh: Theo Luật Di sản Văn hóa năm 2001, “Danh lam thắng cảnh là cảnh quan thiên nhiên hoặc địa điểm có sự kết hợp giữa cảnh quan thiên nhiên với công trình kiến trúc có giá trị lịch sử thẩm mỹ, khoa học”.

- Các công trình đương đại: Là những công trình kiến trúc được xây dựng trong thời kỳ hiện đại, có giá trị về kiến trúc, mỹ thuật, khoa học, kỹ thuật xây dựng, kinh tế. Các công trình đương đại có thể bao gồm hệ thống các bảo tàng, thư viện, nhà hát, đài truyền hình, sân vận động... có kiến trúc đặc sắc.

2. Thực trạng công tác thu hút khách đến các di tích lịch sử, văn hóa tại tỉnh Quảng Ngãi

2.1. Kết quả thu hút khách đến với Quảng Ngãi (giai đoạn 2014 - 2016)

Trong những năm qua, tình hình khai thác khách đến Quảng Ngãi có những thay đổi tích cực. Đây là kết quả tốt cho sự phát triển của ngành Du lịch tỉnh và được thể hiện cụ thể ở bảng sau:

Bảng 1: Kết quả thu hút khách đến với Quảng Ngãi (giai đoạn 2014 - 2016)

| CHỈ TIÊU | Đơn vị tính | Năm 2014 | Tỷ trọng | Năm 2015 | Tỷ trọng | Năm 2016 | Tỷ trọng | Tốc độ tăng trưởng/phát triển | | | |
|-------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | | | | | Tương đối | Tuyệt đối | Tương đối | Tuyệt đối |
| Tổng lượt khách | Lượt | 540.200 | 100.00 | 650.000 | 100.00 | 725.000 | 100.00 | 120.33 | 109800 | 111.54 | 75000 |
| Khách quốc tế | Lượt | 42.650 | 7.90 | 55.000 | 8.46 | 61.000 | 8.41 | 128.96 | 12350 | 110.91 | 6000 |
| Khách nội địa | Lượt | 497.550 | 92.10 | 595.000 | 91.54 | 664.000 | 91.59 | 119.59 | 97450 | 111.60 | 69000 |
| Tổng thu từ khách | Tỷ đồng | 508 | | 560 | | 640 | | 110.24 | 52 | 114.29 | 80 |

(Nguồn: Phòng Du lịch - Sở Văn hóa, Thể thao và Du lịch tỉnh Quảng Ngãi) [4]

Theo Bảng 1, tình hình khai thác khách du lịch đến Quảng Ngãi có dấu hiệu tăng qua các năm. Năm 2015 tăng 20.33% so với năm 2014 về tuyệt đối tăng 109.800 lượt khách. Trong đó, khách quốc tế đến có tỷ lệ tăng nhiều hơn so với khách nội địa (khách quốc tế tăng 28.96%, khách nội địa tăng 19.59%). Năm 2016, tổng lượt khách tăng lên 11.54% về tương đối và tương ứng với 75.000 lượt khách xét về mặt tuyệt đối. Cả khách quốc tế và khách nội địa đều có kết quả tăng, trong đó khách quốc tế tăng 10.91% và khách nội địa tăng 11.60%. Tuy nhiên, tốc độ tăng khách du lịch đến Quảng Ngãi năm 2016 thấp hơn so với năm 2015 bao gồm lượng khách quốc tế và khách nội địa cũng có tốc độ tăng thấp hơn. Đây là vấn đề các nhà quản lý du lịch tỉnh Quảng Ngãi cần chú ý.

Xét về cơ cấu khách du lịch đến Quảng Ngãi, khách nội địa luôn chiếm tỷ trọng cao. Qua 3 năm từ 2014 đến 2016, khách nội địa chiếm tỷ trọng trên 90% tổng lượt khách. Trong khi đó, khách quốc tế chiếm tỷ trọng khá “khiêm tốn” luôn dưới 9% trong tổng lượt khách. Vấn đề đặt ra cho các nhà làm du lịch là tại sao du lịch Quảng Ngãi chỉ thu hút đa số khách nội địa mà không phải khách quốc tế? Nguyên nhân là do tài nguyên du lịch hay vì cách thức làm du lịch hay vì nhân lực du lịch?

Trong giai đoạn 2014 - 2016, doanh thu du lịch tăng lên. Cụ thể, năm 2015 tăng 10.24% so với năm 2014, về tuyệt đối là tăng 52 tỷ đồng. Năm 2016 tăng 14.29% so với năm 2015, về tuyệt đối tăng 80 tỷ đồng. Những con số thống kê cho một kết quả khả quan. Tuy nhiên, khi tính bình quân doanh thu từ 1 khách qua các năm cho thấy kết quả tương đối thấp. Bình quân doanh thu từ 1 khách của năm 2014 là 940.392 đồng, năm 2015 là 861.538 đồng, năm 2016 là 882.758 đồng. Đồng thời, điều này minh chứng rằng khách chi trả cho dịch vụ du lịch tại Quảng Ngãi thấp và có dấu hiệu giảm qua các năm trong giai đoạn 2014 - 2016.

Tóm lại, theo thống kê về kết quả thu hút khách của tỉnh Quảng Ngãi có những thay đổi tốt nhờ vào sự chỉ đạo của cơ quan quản lý về du lịch gắn với các chương trình hành động qua các

năm, sự thay đổi và cải thiện chất lượng dịch vụ du lịch của các đơn vị kinh doanh du lịch... Bên cạnh đó, vẫn còn nhiều mặt cần phải cải thiện để có thể mang lại kết quả tốt hơn, đặc biệt trong công tác thu hút khách đến các điểm tham quan di tích lịch sử, văn hóa tại Quảng Ngãi.

2.2. Giới thiệu chung về hệ thống các điểm di tích lịch sử, văn hóa tại Quảng Ngãi

Quảng Ngãi được nhìn nhận là một tỉnh thành có tiềm năng về tài nguyên để phát triển du lịch. Trong đó, hệ thống các di tích lịch sử, văn hóa là dạng tài nguyên góp phần lớn trong việc phát triển du lịch của tỉnh.

Hệ thống di tích lịch sử, văn hóa trên địa bàn tỉnh Quảng Ngãi tập trung vào các nhóm giá trị lớn như sau:

- Dạng địa điểm đó có giá trị lịch sử, văn hóa, khoa học:

+ Điểm có giá trị lịch sử cách mạng: Di tích chiến thắng Vạn Tường, chứng tích Sơn Mỹ, di tích khởi nghĩa Ba Tơ...

+ Điểm có giá trị văn hóa, tôn giáo: chùa Thiên Ân, chùa Ông, chùa Bộc, chùa Hang,...

+ Điểm có giá trị văn hóa gắn với nhân vật lịch sử: Bệnh xá Đặng Thùy Trâm, khu lưu niệm Phạm Văn Đồng, mộ cụ Huỳnh Thúc Kháng - núi Thiên Ân, khu lưu niệm Trương Định...

+ Điểm có giá trị lịch sử gắn với minh chứng chủ quyền biển đảo: Âm Linh Tự, đình làng An Hải, đình làng An Vĩnh, nhà trưng bày Hoàng Sa Bắc Hải...

- Dạng địa điểm và các di vật, cổ vật: Điểm có giá trị gắn với nền văn hóa lớn như thành cổ Châu Sa, di tích khảo cổ văn hóa Sa Huỳnh, di tích khảo cổ Núi Bút...

Một số điểm tham quan tiêu biểu của dạng tài nguyên di tích lịch sử, văn hóa được kể tới như núi Ân - sông Trà, chứng tích Sơn Mỹ, khu lưu niệm Phạm Văn Đồng, bệnh xá Đặng Thùy Trâm, các điểm di tích đảo Lý Sơn...

Như vậy, hệ thống di tích lịch sử, văn hóa trên địa bàn tỉnh nhiều về số lượng và có giá trị rất lớn trong việc khai thác du lịch. Tuy nhiên, tỉnh

vẫn chưa khai thác hết tiềm năng của tài nguyên nhằm thu hút khách đến tham quan du lịch [5].

2.3. Thực trạng công tác thu hút khách đến các điểm di tích lịch sử, văn hóa tại tỉnh Quảng Ngãi

2.3.1. Thực trạng khai thác tài nguyên du lịch tại các điểm di tích lịch sử, văn hóa

Hệ thống tài nguyên di tích lịch sử, văn hóa tại Quảng Ngãi khá đa dạng và phong phú, có giá trị cao phục vụ khai thác du lịch. Mặc dù vậy, trong quá trình khai thác còn một số mặt hạn chế cần chú ý thay đổi để có thể tăng cường thu hút khách.

Thứ nhất: Cách thức khai thác chưa chú trọng đến việc bảo vệ tài nguyên du lịch tại các điểm di tích lịch sử, văn hóa. Với cách làm này, tài nguyên sẽ nhanh chóng bị hư hại và phá hủy; lượt khách tham quan sẽ giảm; hình ảnh của điểm tham quan trong du khách là nhếch nhác, là không có giá trị gì để tham quan. Bệnh xá Đặng Thùy Trâm nằm khu vực quốc lộ 1A, huyện Đức Phổ là một trường hợp như vậy. Khu di tích này sau khi được đưa vào khai thác một thời gian thì hiện nay có tình trạng như: không có nhân viên quản lý, đón tiếp, trông coi khu vực tham quan, các hiện vật trưng bày chưa phân chia theo không gian và chủ đề rõ nét, việc sắp xếp các trang thiết bị còn lộn xộn. Ngoài ra, cơ sở cũng có dấu hiệu của việc xuống cấp như nền gạch, sơn bong tróc, các tầng 2, 3 còn chưa tận dụng...

Thứ hai: Khai thác tài nguyên du lịch chưa tận dụng được giá trị của các điểm di tích lịch sử. Nội dung này có thể đề cập tới như cách thức bố trí chưa hợp lý hoặc chưa tốt và chưa thể hiện được sự trang trọng đối với các di tích, các hiện vật và với công trình; các dụng ý nghệ thuật... Trong các nhà lưu niệm, nhà trưng bày, cách thức sắp xếp chưa thực sự thể hiện rõ những chủ điểm chính trong chủ đề chính. Cách thức bố trí, ghi chú, tạo dựng hình không gian đặt hiện vật còn chưa thể hiện được sự tinh tế, nâng bậc giá trị. Điều này thể hiện rõ ở các điểm di tích như nhà trưng bày bệnh xá Đặng Thùy Trâm, nhà trưng bày khu lưu niệm Phạm Văn Đồng, khu lưu niệm Trương Định.

Thứ ba: Các điểm di tích lịch sử, văn hóa tiềm

năng chưa được khai thác hiệu quả. Tại Quảng Ngãi, các điểm di tích thuộc loại này còn khá nhiều. Khu di tích gắn với Anh hùng, Bác sĩ, Liệt sĩ Đặng Thùy Trâm tại vùng đồi núi và hồ Liệt Sơn là một minh chứng. Khu vực này có giá trị cảnh quan thiên nhiên tuyệt vời. Không chỉ vậy, đây cũng chính là nơi cư trú của đồng bào Hre có những phong tục tập quán lâu đời. Đồng thời, vùng đất còn mang giá trị lịch sử của bệnh xá - trạm phẫu thuật thời chiến gắn bó với Đặng Thùy Trâm. Địa điểm này hoàn toàn có thể khai thác tốt để phục vụ du lịch. Các địa điểm tiềm năng khác như địa đạo Đám Toái (Phú Quý, Bình Châu, Bình Sơn), di tích chiến Thắng Vạn Tường (Bình Hải, Bình Sơn) cũng ở trường hợp tương tự.

Thứ tư: Công tác thu hút khách còn hạn chế với một số điểm có giá trị tài nguyên lớn. Các điểm di tích lịch sử, văn hóa có giá trị lớn nhưng chưa đầu tư khai thác nhiều như chùa Ông, đền thờ Trương Định... Di tích chùa Ông mang giá trị lớn về mặt kiến trúc và văn hóa gắn với cộng đồng người Hoa ở Quảng Ngãi. Đây cũng chính là một khuôn mẫu cho kiến trúc chùa của người Hoa. Công trình còn có giá trị nghệ thuật lớn được xây dựng rất công phu. Thêm nữa, vị trí chùa khá thuận lợi cho việc tham quan, cách trung tâm thành phố chỉ khoảng 10km. Tuy nhiên, hiện nay công trình này chủ yếu phục vụ người dân chiêm bái, chưa thu hút được nhiều khách tham quan. Trường hợp khác đó là bảo tàng tổng hợp tỉnh Quảng Ngãi, một địa điểm với nhiều hiện vật giá trị, tuy nhiên lượng khách đến thì rất hạn chế.

2.3.2. Thực trạng về hệ thống dịch vụ tại các điểm di tích lịch sử, văn hóa

Dịch vụ là một trong các yếu tố quan trọng giúp thu hút khách đến điểm tham quan. Nhìn chung, hiện nay một số địa điểm tham quan di tích lịch sử, văn hóa đã có những dịch vụ cơ bản nhất như dịch vụ tham quan, dịch vụ ăn uống,...

Dịch vụ tham quan: Thông thường, các hướng dẫn viên suốt tuyến/ tại điểm tổ chức hướng dẫn khách trong quá trình tham quan. Một số địa điểm tham quan không có hướng dẫn viên, khách đi lẻ tự

do tham quan. Tuy nhiên, du khách gặp khó khăn khi thực hiện dịch vụ này vì một số lý do như: hệ thống đón tiếp chưa chu đáo, chỗ đậu xe không rõ ràng, không có chỉ dẫn, hướng dẫn cụ thể tại các lộ trình đi trong điểm tham quan. Các điểm tham quan chưa có bảng báo hiệu cụ thể gây khó khăn cho du khách tìm đến. Đối với các điểm tham quan trưng bày hiện vật thì chưa có sự đổi mới, luôn giữ nguyên vẹn với những bộ sưu tập trưng bày cũ. Vì vậy, các đối tượng khách như học sinh, sinh viên cũng không quay trở lại để tham quan.

Hầu hết các điểm tham quan còn hạn chế về dịch vụ hoặc không có dịch vụ dù là những dịch vụ cơ bản. Chất lượng dịch vụ còn thấp. Du khách cảm thấy lo lắng về giá cả và chất lượng khi sử dụng dịch vụ tại các điểm tham quan. Tình trạng chèo kéo, chặt chém, chưa có bảng niêm yết giá còn diễn ra tại các điểm tham quan du lịch ví dụ như chùa Thiên Ấn.

Hạn chế trong dịch vụ vận chuyển khách đến điểm tham quan cũng chính là yếu tố cản trở trong việc thu hút khách, đặc biệt với du khách đi lẻ. Các điểm chưa thuận lợi cho du khách có thể kể đến như không có tuyến xe công cộng đến địa điểm tham quan hoặc ít chuyến trong ngày, các phương tiện như taxi thì chi phí cao...

2.3.3. Thực trạng về truyền thông cổ động cho các điểm di tích lịch sử, văn hóa

Một nhìn nhận chung, công tác truyền thông cổ động dành cho các điểm tham quan di tích lịch sử, văn hóa tại Quảng Ngãi còn hạn chế cả về nội dung và hình thức, từ những đơn vị quản lý đến các đơn vị cơ sở. Đặc biệt, các hoạt động truyền thông mang tính công nghệ vẫn còn nhiều điều cần xem xét.

Nội dung truyền thông chưa được thực sự chú trọng để truyền tải tới du khách mục tiêu. Với các website của các đơn vị nội dung còn sơ sài, không cập nhật, chưa hấp dẫn được du khách ngay trang cổng thông tin của tỉnh Quảng Ngãi và các trang của các đơn vị cụ thể. Ví dụ cổng thông tin tỉnh: thông tin còn hạn chế, đôi khi không có thông tin. Nội dung thông tin còn bị lặp

như mục danh thắng. Một số nội dung mang tính không phù hợp với trang của một đơn vị cơ sở như trang facebook của bảo tàng tổng hợp tỉnh. Các hình ảnh đăng tải mang tính cá nhân không thực sự đại diện và phù hợp cho điểm tham quan. Về hình thức truyền thông chưa thật sự hấp dẫn mới lạ, chưa truyền tải được giá trị của các điểm tham quan di tích lịch sử, văn hóa nói chung và các điểm tham quan tại Quảng Ngãi nói riêng.

Tóm lại, đây là một trong những điểm yếu lớn của du lịch Quảng Ngãi trong công tác thu hút khách du lịch đến điểm tham quan di tích lịch sử, văn hóa nói riêng và du lịch Quảng Ngãi nói chung.

2.3.4. Thực trạng đội ngũ nhân viên du lịch tại các điểm di tích lịch sử, văn hóa

Theo thống kê của Phòng Du lịch tỉnh Quảng Ngãi, số lao động trong du lịch của tỉnh ngày càng tăng cụ thể là năm 2014 là 8.370 nhân viên, năm 2015 là 9.300 người, năm 2016 là 10.075 người tương đương tăng 11.11% trong năm 2015 và con số này là 8.3% năm 2016. Trong đó, lao động trực tiếp tăng từ 2.700 lên 3.000 và 3.250 nhân viên qua các năm 2014, 2015 và 2016. Tỷ lệ tăng tương đương tỷ lệ tăng của đội ngũ lao động du lịch chung. Thông qua những con số thống kê cho thấy dấu hiệu thay đổi tốt về mặt số lượng gắn với sự phát triển của du lịch tỉnh.

Hiện nay, lực lượng lao động phục vụ tại điểm còn tương đối mỏng và chưa chuyên nghiệp. Một số địa điểm tham quan di tích lịch sử có thuyết minh viên như chứng tích Sơn Mỹ, nhà lưu niệm Phạm Văn Đồng, nhà lưu niệm Trương Định. Các điểm khác hầu như không có. Du khách gặp khó khăn khi tham quan du lịch, mong muốn được tìm hiểu về giá trị của di tích không được đáp ứng, không cảm nhận được vẻ đẹp thực sự của điểm. Xét về mặt chất lượng, đội ngũ hướng dẫn viên tại điểm còn cần cải thiện. Hiện nay, đội ngũ thuyết minh viên còn thực hiện công việc theo nhiệm vụ hơn là thể hiện tốt nội dung và kỹ thuật thuyết minh. Một số hạn chế của lực lượng hướng dẫn viên như là: các nội dung kiến thức còn mang tính liệt kê, chưa chuyển tải thông

điệp giá trị nhân văn gắn với điểm tham quan di tích; các nghiệp vụ từ khi đón khách đến khi tiễn khách còn chưa được chú trọng; đặc biệt còn hững hờ, làm “lấy lệ” trong ứng xử giao tiếp với khách, chưa tạo được ấn tượng cho du khách.

Các nhân viên hỗ trợ khách tại điểm tham quan di tích cũng góp phần không nhỏ trong tạo ấn tượng cho du khách từ khi khách bắt đầu tham quan cho đến khi kết thúc. Lực lượng này bao gồm các bộ phận như bảo vệ, bán vé, vệ sinh, đón tiếp, quản lý... Hầu như các khu di tích đều chưa thực sự chú trọng đến các bộ phận này trong công tác tạo hình ảnh. Các công việc chưa được thực hiện tốt. Một số điểm di tích, nhân viên dường như không quan tâm đến du khách tham quan mà ngồi thành nhóm đánh bài, ăn uống, cười đùa... Điều này làm cho du khách không có thiện cảm với điểm tham quan. Đây là vấn đề cần thực sự chú ý của nhà quản lý đơn vị. Du khách đến và sẽ “một đi không trở lại”.

2.3.5 Thực trạng về cơ sở hạ tầng vật chất kỹ thuật phục vụ du lịch

Bài viết này đề cập đến hệ thống giao thông trong hệ thống cơ sở hạ tầng chung vì đây là yếu tố tác động chính đến công tác thu hút khách đến điểm tham quan. Tỉnh Quảng Ngãi không có lợi thế lớn về mặt giao thông như không có sân bay dân dụng, không có bến cảng phục vụ vận chuyển khách du lịch đến các tỉnh thành trong cả nước. Đường bộ và đường sắt là hai dạng hệ thống giao thông chính yếu. Về cơ bản, hạ tầng giao thông đường bộ và đường sắt đáp ứng được phần nào nhu cầu đi lại của du khách. Tuy nhiên nhà quản lý cần quan tâm về chất lượng của các dịch vụ vận chuyển nói chung, đường bộ và đường sắt nói riêng.

Hệ thống cơ sở hạ tầng đường bộ hiện nay đã được cải thiện đặc biệt gắn với các điểm nằm trên trục giao thông như bệnh xá Đặng Thùy Trâm, khu lưu niệm Phạm Văn Đồng, chứng tích Sơn Mỹ, khu lưu niệm Trương Định. Mặc dù vậy, nhiều tuyến đường đến địa điểm tham quan còn chưa tốt, chưa thuận lợi cho việc di chuyển, chưa

có các biển thông báo rõ về các điểm tham quan du lịch... tình trạng này khá phổ biến với các điểm ở khu vực phía Tây của tỉnh Quảng Ngãi như Ba Tơ, Trà Bồng, Nghĩa Hành... hoặc Bình Sơn ở phía Đông Bắc của tỉnh. Một ví dụ cụ thể về điểm tham quan di tích lịch sử nổi tiếng của Quảng Ngãi là chùa Thiên Ân, cung đường di chuyển từ chân núi đến đỉnh núi đã bị hư hại và cần có sự đầu tư nâng cấp.

Về hệ thống cơ sở vật chất kỹ thuật nói chung và cơ sở lưu trú nói riêng đã có những thay đổi tốt về mặt số lượng và chất lượng theo đánh giá của Phòng Du lịch tỉnh. Theo thống kê về cơ sở lưu trú của tỉnh trong những năm qua đã có những thay đổi vượt bậc. Năm 2014, toàn tỉnh có 81 cơ sở đến năm 2015 con số này là 275 và 280 trong năm 2016. Sự thay đổi lớn về cơ sở lưu trú gắn với nhịp phát triển du lịch của tỉnh là một tín hiệu vui. Mặc dầu vậy, khi có một sự so sánh trong lợi thế cạnh tranh với các tỉnh thành khác trong phát triển du lịch thì cơ sở vật chất kỹ thuật của tỉnh vẫn còn nhiều hạn chế cả về số lượng và chất lượng từ dịch vụ cơ bản như lưu trú, ăn uống cho đến các dịch vụ bổ sung, dịch vụ vui chơi giải trí về đêm. Đây cũng chính là nhân tố ảnh hưởng chung cho du lịch Quảng Ngãi không riêng cho công tác thu hút khách đến điểm tham quan di tích lịch sử, văn hóa.

2.3.6 Thực trạng về công tác quản lý tại các điểm di tích lịch sử, văn hóa

Công tác quản lý quyết định đến sự thành công hay thất bại trong công tác thu hút khách của điểm tham quan du lịch. Với phân tích về kết quả hoạt động du lịch tỉnh như ở trên đã cho thấy được sự nỗ lực thay đổi và phát triển của các nhà quản lý du lịch tỉnh từ địa phương cho đến các đơn vị. Tuy nhiên, các nhà quản lý cũng cần nhìn nhận phải thay đổi nhiều hơn, trách nhiệm nhiều hơn để có kết quả tốt hơn.

Thực tế là các chuỗi hoạt động/chương trình hành động của đơn vị quản lý về du lịch chưa thực sự đa dạng và phong phú, chưa công bố rõ ràng đến công chúng và du khách mục tiêu. Tỉnh

trạng này tương tự cho các hoạt động dành cho các điểm di tích lịch sử, văn hóa. Với các nhà quản lý, các đơn vị tham quan du lịch di tích lịch sử cần chú ý đến công tác bảo vệ và tôn tạo tài nguyên, đội ngũ nhân viên tiếp xúc trực tiếp với khách du lịch, công tác quản lý hệ thống dịch vụ... Đây cũng chính là những vấn đề đã và đang tồn tại trong công tác thu hút khách. Trường hợp này kể đến như nhà trưng bày tại bệnh xá Đặng Thùy Trâm. Một số địa điểm tham quan chưa chú trọng đến các vấn đề quản lý trên nên tạo hình ảnh không mấy tốt như: cảnh quan thì còn nhếch nhác bởi rác; sự chèo kéo khách gây ra sự hỗn loạn... ví dụ như điểm tham quan núi Thiên Ân.

3. Một số giải pháp nhằm tăng cường thu hút khách đến các điểm di tích lịch sử, văn hóa tại tỉnh Quảng Ngãi

Bài viết tập trung vào một số giải pháp từ các đơn vị cơ sở và khuyến nghị đến cơ quan quản lý du lịch địa phương nhằm tăng cường thu hút khách du lịch đến các điểm di tích lịch sử, văn hóa.

3.1. Nhóm giải pháp phát huy giá trị tài nguyên các điểm di tích lịch sử, văn hóa

Thứ nhất: Cách thức khai thác chú trọng đến việc bảo vệ tài nguyên du lịch tại các điểm di tích lịch sử, văn hóa. Nhà quản lý cần chú trọng đến việc bảo vệ tài nguyên du lịch, thường xuyên kiểm tra hiện trạng tài nguyên và có biện pháp xử lý phù hợp. Các lưu ý, quy định về việc bảo vệ tài nguyên phải được thể hiện rõ tại các điểm tham quan.

Thứ hai: Tài nguyên du lịch cần được tôn vinh các giá trị. Với các bảo tàng, nhà trưng bày cần nâng tầm giá trị thông qua cách thức thể hiện các hiện vật, các chủ điểm nhỏ trong tổng thể và khắc họa thông điệp gợi đến du khách. Cách thức bố trí cần có không gian thể hiện riêng biệt, có tên gọi cho các chủ điểm, có logic về mặt thời gian, thể hiện sự trang trọng trong cách thức đặt, mô tả và hướng dẫn đối với từng hiện vật.

Thứ ba: Tiến hành khảo cứu và khai thác các điểm di tích lịch sử, văn hóa tiềm năng. Hiện nay, theo công bố trên cổng thông tin thì tỉnh tập trung khai thác 5 tuyến chính. Tuy nhiên, cần có

sự nhìn nhận cụ thể về các điểm tham quan trong tuyến những điểm có giá trị như thế nào và cách thức tổ chức tham quan du lịch. Với các điểm mang tính tiềm năng cần có sự khảo sát, nghiên cứu và đánh giá cụ thể để nhìn nhận được giá trị từ đó tiến hành xây dựng tuyến điểm khai thác du lịch. Ví dụ như tuyến vào Đúc Phổ có thể khai thác thưởng ngoạn cảnh quan thiên nhiên hồ Liệt Sơn, khám phá tìm hiểu về văn hóa đồng bào Hrê và theo dòng nhật ký Đặng Thùy Trâm.

Thứ tư: Tăng cường thu hút khách đến với các điểm có giá trị lớn chưa được chú trọng khai thác. Đây là công việc chung tay giữa 3 nhà tham gia chính vào hoạt động du lịch bao gồm nhà quản lý du lịch địa phương, các đơn vị kinh doanh lữ hành và các đơn vị quản lý điểm tham quan. Để thực hiện điều này cần có định hướng chỉ đạo của cơ quan quản lý với những chương trình gắn các điểm du lịch cụ thể. Các công ty lữ hành xây dựng các chương trình có tính hấp dẫn cao. Các đơn vị điểm tham quan luôn sẵn sàng cho công tác đón tiếp tham quan. Tuy nhiên, các điểm tham quan này rất cần chú trọng đến công tác quảng bá (được trình bày theo nội dung mục 3.3).

Thứ năm: Tăng thêm giá trị điểm tham quan di tích lịch sử, văn hóa. Khai thác các điểm tham quan di tích lịch sử nên có sự kết hợp thiết kế trong các tuyến hành trình theo nguyên tắc 1+1 lớn hơn 2. Một địa điểm tham quan có vị trí xa trung tâm thì không thường được lựa chọn. Tuy nhiên kết hợp nhiều điểm tham quan có giá trị thì du khách sẽ tìm đến để trải nghiệm. Đồng thời, tăng cường giá trị như có thể khai thác thêm các giá trị tiềm năng khác của điểm tham quan như phục hồi nghề, các giá trị truyền thống... Tăng cường nghiên cứu sưu tầm các hiện vật làm giàu thêm giá trị trong tổng thể tại các bảo tàng, nhà trưng bày như bảo tàng tỉnh, nhà trưng bày chứng tích Sơn Mỹ. Ví dụ là, Sơn Mỹ có thể trưng bày thêm một số hình ảnh của Sơn Mỹ hôm nay, qua đó cho thấy sức sống mãnh liệt và ý chí bền bỉ của con người trên mảnh đất làng Hồng xưa và nay, đó là ước mơ cho một thế giới hòa bình.

3.2. Nhóm giải pháp cải thiện hệ thống dịch vụ

Đối với dịch vụ tham quan: Các điểm tham quan di tích cần chú trọng đến các cách thức phục vụ tham quan như bản đồ tổng thể, các bảng chỉ dẫn lối đi, tên các điểm/công trình, các nội dung hướng dẫn... giúp du khách dễ dàng thực hiện tham quan tìm hiểu.

Với các dịch vụ cơ bản khác nên xem xét tùy vào tình hình của điểm tham quan để có thể cung cấp dịch vụ đáp ứng nhu cầu của du khách. Khi tiến hành, cung cấp dịch vụ cần chú ý đến việc cảnh quan môi trường xung quanh, chất lượng đảm bảo và công bố bảng giá tạo sự tin tưởng cho khách hàng.

Xem xét và tính đến việc đầu tư hệ thống giao thông công cộng đến các điểm tham quan có giá trị lớn nhằm phục vụ nhu cầu du khách.

3.3. Nhóm giải pháp truyền thông cổ động

Một là: Tất cả các đơn vị từ quản lý địa phương đến các điểm tham quan di tích cần phân tích đánh giá lại công tác truyền thông cổ động và tính hiệu quả để từ đó có giải pháp thích hợp cho từng đơn vị.

Hai là: Xem xét cải thiện về cách thức quảng bá từ nội dung đến hình thức cần mang tính cập nhật và hấp dẫn, đặc biệt các công cụ quảng cáo gắn với internet.

Ba là: Tại các địa điểm di tích lịch sử quan trọng cần chú ý đến những ấn phẩm quảng cáo, những tập sách tìm hiểu hoặc những thước phim tư liệu nhằm tăng hiệu ứng cho quá trình tham quan cũng như quảng bá điểm du lịch.

Bốn là: Tăng cường các hoạt động truyền thông tại các công ty du lịch, các trung tâm thông tin, các đầu mối giao thông... bằng các tập gấp, video quảng cáo...

Năm là: Phối hợp với các đơn vị giáo dục trong tỉnh trong tổ chức, khuyến khích tham quan tìm hiểu về các di tích lịch sử trên địa bàn tỉnh, qua đó giáo dục niềm tin yêu, lòng tự hào dân tộc cho thế hệ trẻ. Đây cũng chính là cách truyền thông cho tương lai.

Sáu là: Sở Văn hóa, Thể thao và Du lịch tỉnh Quảng Ngãi nên kết hợp với doanh nghiệp kinh doanh du lịch và các sở ban ngành khác tổ chức những sự kiện lớn của thành phố. Đây là một kênh quảng bá hiệu quả cho du lịch thành phố nói chung, cũng như các điểm tham quan di tích lịch sử nói riêng.

Bảy là: Sở Văn hóa, Thể thao và Du lịch tỉnh Quảng Ngãi nên liên kết hợp tác với các tỉnh trong nước và các đơn vị nước ngoài nhằm tăng cường công tác truyền thông đến du khách mục tiêu.

3.4. Nhóm giải pháp về đội ngũ nhân viên du lịch tại các điểm di tích lịch sử, văn hóa

Tiến hành chuẩn hóa cho đội ngũ quản lý về cách thức quản lý tại điểm tham quan du lịch nói chung và các điểm di tích trên địa phận tỉnh Quảng Ngãi nói riêng.

Thực hiện các khóa đào tạo, nâng cao trình độ kỹ năng nghiệp vụ hướng dẫn tham quan tại điểm cho đội ngũ thuyết minh viên toàn tỉnh. Đặc biệt, các khóa về chào đón, giao tiếp và chăm sóc khách cần được chú trọng.

Đối với các bộ phận khác hỗ trợ trong việc thực hiện nghiệp vụ, dịch vụ cần có những khóa đào tạo nghiệp vụ, cần đảm bảo tính kỷ luật và phục vụ du khách một cách chuyên nghiệp.

3.5. Nhóm giải pháp về cơ sở hạ tầng vật chất kỹ thuật phục vụ du lịch

Cần có sự quan tâm đầu tư đến hệ thống giao thông, hệ thống biển báo tại các điểm tham quan trên toàn tỉnh Quảng Ngãi.

Nghiên cứu đầu tư phát triển cơ sở hạ tầng nhằm phát triển các điểm du lịch tiềm năng. Ví dụ: khu di tích Đặng Thùy Trâm tại vùng hồ Liệt Sơn, khu vực người đồng bào Hrê, trạm phẫu thuật - bệnh xá... Khi khai thác du lịch được tiến hành, cần đầu tư thuyền vận chuyển khách du lịch, hoặc cầu đê di chuyển qua lại trên hồ, đường bộ dẫn lối lên tìm hiểu văn hóa người Hrê và khám phá lịch sử kháng chiến chống Mỹ.

Chú trọng đến hệ thống cơ sở vật chất kỹ thuật cả về số lượng và chất lượng nhằm thu hút và lưu

giữ khách ở lại tham quan và tiêu dùng du lịch nhiều hơn.

3.6. Nhóm giải pháp về công tác quản lý

Các nhà quản lý đơn vị cơ sở cần xác định được mục tiêu và các đối tượng cần quản lý, cách thức quản lý và lên chương trình hành động cho năm của các địa điểm tham quan di tích lịch sử, văn hóa nhằm mang lại tính hiệu quả chung, trong đó có công tác thu hút khách.

Công tác quy hoạch cụ thể các phân khu từ khu tham quan, khu dịch vụ, khu bảo vệ các công trình/ hiện vật, khu nhân viên... để dễ dàng cho việc quản lý và phục vụ du khách.

Nhà quản lý chú ý đến việc đảm bảo sẵn sàng cho phục vụ khách tại địa điểm tham quan du lịch như có nhân viên đón tiếp và phục vụ khách, quản lý...

Công việc bảo vệ cảnh quan môi trường tại điểm tham quan là việc cần chú ý đến trong tổng thể tạo hình ảnh cho điểm tham quan của nhà quản lý.

Đặc biệt, trong công tác quản lý cần chú trọng đến các cơ chế, chính sách nói chung và việc xử lý vi phạm nói riêng để đảm bảo cho sự phát triển tốt tại địa điểm tham quan du lịch.

3.7. Một số khuyến nghị với Sở Văn hóa, Thể thao và Du lịch tỉnh Quảng Ngãi

Sở Văn hóa, Thể thao và Du lịch tỉnh Quảng Ngãi cần lên kế hoạch hành động và định hướng trong phát triển các sản phẩm mới cho các đơn vị kinh doanh du lịch nhằm tạo ra những bước đi đột phá của ngành du lịch cho mỗi năm hoạt động du lịch.

Đồng thời, Sở Văn hóa, Thể thao và Du lịch tỉnh Quảng Ngãi cần tiến hành thực hiện chương trình hành động cụ thể qua các năm với sự đa dạng về hoạt động trong chương trình gắn với các mục tiêu nhất định đã đề ra, được công bố rộng rãi. Các chương trình hành động cần thể hiện sự năng động trong hoạt động quản lý du lịch và đổi mới trong các nội dung theo thời gian. Đồng thời, nội dung cần chú ý đến những giá trị đặc trưng của văn hóa, lịch sử của vùng đất Quảng Ngãi

như các nền văn hóa Sa Huỳnh, văn hóa Chăm Pa, văn hóa Đại Việt.

Công tác quản lý, giám sát và chỉ đạo cần được chú trọng nhằm thực hiện một cách hiệu quả trong hoạt động khai thác du lịch đối với các đơn vị cơ sở.

Xây dựng đội ngũ phục vụ du lịch chuyên nghiệp từ quản lý cho đến nhân viên là một vấn đề cần được nhìn nhận và thực hiện tốt để tạo cơ sở cho các hoạt động du lịch khác.

Trong công tác trùng tu, tôn tạo các di tích cần được Sở Văn hóa, Thể thao và Du lịch tỉnh Quảng Ngãi đặc biệt chú trọng nhằm bảo tồn và phát huy giá trị của các địa điểm tham quan di tích lịch sử, văn hóa. Công tác này được thực hiện dựa trên phân tích đánh giá định kỳ các điểm tham quan và đưa ra cách thức thực hiện phù hợp.

4. Kết luận

Sự tăng trưởng trong số lượt khách nói riêng và thay đổi trong ngành du lịch Quảng Ngãi nói chung trong những năm qua là dấu hiệu tốt cho sự phát triển. Tuy nhiên, nhìn nhận một cách thực tế thì hoạt động du lịch ở Quảng Ngãi vẫn còn tồn tại nhiều hạn chế. Một trong những vấn đề là cách thức khai thác tài nguyên du lịch. Dựa trên việc nghiên cứu thực địa các điểm tài nguyên du lịch di tích lịch sử, văn hóa, tác giả đã chỉ ra một số nguyên nhân vì sao các điểm tài nguyên dạng này chưa thu hút du khách và một trong những nguyên nhân chính đến từ công tác quản lý. Từ đó, tác giả đã đề xuất nhóm giải pháp tương đối cụ thể để góp phần khai thác tốt dạng tài nguyên này vào phát triển du lịch của tỉnh Quảng Ngãi.

Tài liệu tham khảo

- [1] Bùi Thị Hải Yến, Phạm Hồng Long (2007), Tài nguyên du lịch, NXB Giáo dục
- [2] Luật Du lịch 2017, NXB Chính trị Quốc gia Sự thật
- [3] Luật Di sản Văn hóa 2001, NXB Chính trị Quốc gia Sự thật
- [4] Thống kê kết quả khai thác khách đến với Quảng Ngãi (2014 - 2016), Phòng Du lịch - Sở VH-TT-DL Quảng Ngãi
- [5] Vũ Thế Bình và nhóm tác giả (2007), Non nước Việt Nam, NXB Văn hóa Thông tin.

Nghiên cứu xử lý thuốc nhuộm xanh methylen trong dung dịch nước bằng vật liệu hấp phụ từ tính từ đất sét và bã cà phê

Removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic composite prepared from natural clay and spent coffee grounds

Lê Văn Thuận^{a,b,c}, Trần Đại Lâm^{b,c,d}, Trần Thị Kiều Ngân^e, Bùi Quang Dũng^e,
Lê Thị Thanh Nhi^a, Lê Hoàng Sinh^{a,*}

Van-Thuan Le^{a,b,c}, Dai-Lam Tran^{b,c,d}, Kieu-Ngan Tran^e, Quang-Dung Bui^e,
Thanh-Nhi Le^a, Hoang-Sinh Le^{a,*}

^aTrung tâm Hóa Học Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

Center for Advanced Chemistry, Institute of Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang Vietnam

^bHọc viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Viet Nam

^cTrung tâm Phát triển Công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

Center for High Technology Development, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam

^dViện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam
Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Viet Nam

^eKhoa Môi Trường và Công nghệ Hóa, Đại học Duy Tân, Việt Nam, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 23/10/2018, ngày phản biện xong: 27/10/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp vật liệu hấp phụ từ tính từ đất sét và bã cà phê (MACCC) để xử lý thuốc nhuộm xanh methylen (MB) trong dung dịch nước bằng phương pháp cacbon hóa và từ hóa đồng thời. Các đặc trưng hình thái, cấu trúc, tính chất từ của vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp khác nhau như XRD, SEM, FTIR, BET, VSM và EDX. Sự ảnh hưởng của điều kiện hấp phụ, các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt, nhiệt động học hấp phụ và khả năng tái sử dụng của vật liệu được nghiên cứu một cách hệ thống. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ của MB trên MACCC có thể được mô tả bởi phương trình nhiệt động học bậc một và mô hình Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại tại điều kiện tối ưu (pH = 8, nhiệt độ 25°C, thời gian khuấy 40 phút, 0,05 g MACCC/50 mL MB) là 244,06 mg/g. Nghiên cứu nhiệt động lực học chỉ ra rằng quá trình hấp phụ là quá trình tự phát và tỏa nhiệt. Ngoài ra, MACCC có thể dễ dàng thu hồi bằng từ tính và tái sử dụng nhiều lần.

Từ khóa: Đất sét, than hoạt tính, bã cà phê, xanh methylen, hấp phụ

Email: sinh2011@gmail.com

Abstract

In this work, a novel composite consisting of magnetite, activated carbon from spent coffee grounds and natural clay (MACCC) was prepared by a one - pot synthesis method via a simultaneous activation and magnetization processes. Various techniques (XRD, FTIR, SEM, EDX, VSM, BET) were utilized to characterize the synthesized composite before utilizing it as an adsorbent for removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions. The adsorption kinetics, isotherms, thermodynamics, and the effects of adsorption conditions were investigated in detail. The results showed that the adsorption process was thermodynamically favorable, spontaneous, exothermic, and was best described by the Langmuir isotherm and pseudo - first - order kinetic models. The maximum adsorption capacity at optimum conditions (pH of 8, temperature of 25°C, contact time of 40 min, adsorbent dosage of 0,05 g/ 50 mL) was found to be 244,06 mg/g. The overall results indicated that MACCC is a potential adsorbent for removal of MB from wastewater due to simple preparation, high removal efficiency and good recyclability.

Keywords: Natural clay, activated carbon, spent coffee grounds, methylene blue, adsorption

1. Giới thiệu

Sự phát triển nhanh chóng của các ngành công nghiệp như dệt may, sản xuất giấy, phẩm màu nhuộm, thuộc da, in ấn, và các ngành công nghiệp nhựa đã làm gia tăng lượng thuốc nhuộm tổng hợp thải ra môi trường. Hầu hết các thuốc nhuộm này có tác động tiêu cực cho hệ sinh thái và sức khỏe con người vì chúng có thể gây ức chế sự phát triển của thủy sinh vật và gây ra nhiều bệnh nguy hiểm trong đó có ung thư ở người [1]. Xanh methylen (Methylene blue, MB) là một thuốc nhuộm cation được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp chế mực in, y học và đặc biệt trong dệt nhuộm. Lượng phẩm màu này được thải ra ngày càng nhiều và đã gây ra nhiều hậu quả tiêu cực cho môi trường, con người và động thực vật, cản trở quá trình hòa tan oxy từ không khí vào nước, ảnh hưởng đến sự sinh trưởng của các loài động thực vật thủy sinh, gây rối loạn hoạt động của vi sinh vật và quá trình tự làm sạch nguồn nước [2]. Ngoài ra, MB có thể gây bỏng mắt ở người và động vật khi tiếp xúc, gây khó thở, tăng nhịp tim, kích thích da, kích thích đường tiêu hóa, buồn nôn, tiêu chảy nếu nuốt phải [3]. Có nhiều phương pháp khác nhau như hấp phụ, xúc tác quang hóa, phản ứng Fenton, màng lọc, thẩm thấu và phân hủy sinh học được sử dụng để xử lý MB trong nước thải. Trong đó, phương pháp hấp phụ được xem là một phương pháp đơn giản và có hiệu quả cao trong việc loại bỏ thuốc nhuộm [4]. Nhiều vật

liệu khác nhau như graphen, hydroxyapatit, zeolit, silica, vật liệu khung cơ kim... [5 - 8] đã được phát triển để loại bỏ MB ra khỏi nước thải. Tuy nhiên, những vật liệu này có giá thành cao, quy trình tổng hợp phức tạp do đó hạn chế sử dụng ở quy mô công nghiệp. Trong những năm gần đây, vật liệu có nguồn gốc tự nhiên giá rẻ, thân thiện với môi trường như đất sét, gỗ, táo, nấm, lục bình, vỏ các loại trái cây và than hoạt tính từ các chất thải nông nghiệp như vỏ trấu, vỏ lạc, rơm, bã cà phê,... được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu sử dụng để loại bỏ thuốc nhuộm trong môi trường nước [2].

Với các tính chất đặc biệt như có cấu trúc phân lớp, diện tích bề mặt riêng lớn, điện tích bề mặt âm và khả năng trao đổi ion lớn, đất sét được xem như vật liệu hấp phụ lý tưởng cho các ion kim loại và thuốc nhuộm cation ion như MB [9]. Cùng với đất sét, than hoạt tính cũng được sử dụng khá phổ biến cho mục đích xử lý chất thải ô nhiễm trong môi trường nước do có độ xốp và diện tích bề mặt riêng rất lớn, bên trong những điều kiện môi trường khác nhau [10]. Ngoài ra, giá thành rẻ và nguồn cung cấp dồi dào cũng góp phần tăng khả năng sử dụng của đất sét và than hoạt tính trong thực tế ở quy mô công nghiệp.

Đã có rất nhiều nghiên cứu sử dụng thành công đất sét [11 - 13] và than hoạt tính từ phế thải công nghiệp [14 - 16] để xử lý MB. Gần đây, sự kết hợp giữa đất sét và than hoạt tính từ nguồn

phế thải nông nghiệp để tạo vật liệu composit cho mục đích xử lý thuốc nhuộm hữu cơ cũng được nghiên cứu. Santos và cộng sự [17] đã tổng hợp composit gồm đất sét và than hoạt tính từ bã cà phê, sử dụng để loại bỏ phẩm màu nhuộm RB19 và RV5 với dung lượng hấp phụ tối đa tương ứng là 110,6 mg/g và 94,32 mg/g. Kết quả nghiên cứu này còn chỉ ra rằng, khả năng hấp phụ của composit cao hơn so với vật liệu chỉ có đất sét hoặc than hoạt tính. Tuy nhiên nhược điểm của vật liệu này là khó thu hồi và có thể trở thành chất ô nhiễm thứ cấp. Nhược điểm này có thể khắc phục bằng cách tạo từ tính cho vật liệu. Sự có mặt các hạt oxit sắt từ Fe_3O_4 trong vật liệu sẽ giúp quá trình thu hồi và tái sử dụng được dễ dàng bằng từ trường, từ đó tăng hiệu quả sử dụng của vật liệu. Bên cạnh đó, các hạt Fe_3O_4 ở kích thước nano cũng có khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm rất cao [18].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu từ tính trên cơ sở đất sét tự nhiên và than hoạt tính từ bã cà phê (MACCC) bằng phương pháp cacbon hóa và từ hóa đồng thời. Trong đó, đất sét và bã cà phê được trộn với các tỉ lệ khác nhau, ngâm trong dung dịch $FeCl_3$, sau đó hỗn hợp được kiềm hóa bằng NaOH (pH>12) tạo $Fe(OH)_3$ và nung ở nhiệt độ cao. Trong quá trình từ hóa *in-situ*, các hạt nano Fe_3O_4 được tạo trong quá trình khử Fe_2O_3 (sản phẩm của quá trình nhiệt phân $Fe(OH)_3$) được phân bố đều bên trong cấu trúc của vật liệu làm tăng độ bền và khả năng thu hồi, tái sử dụng của vật liệu. Ngoài ra, NaOH sử dụng trong trường hợp này không những đóng vai trò là tiền chất mà còn đóng vai trò chất hoạt hóa làm tăng độ xốp và diện tích bề mặt của MACCC. Vật liệu sau khi tổng hợp được xác định các đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý như SEM, EDX, XRD, FITR, BET, VSM trước khi sử dụng để hấp phụ MB trong dung dịch nước. Các điều kiện ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ, nhiệt động học và mô hình hấp phụ được nghiên cứu chi tiết.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu và hóa chất

Bã cà phê được thu nhận từ các quán cà phê trên địa bàn thành phố Đà Nẵng, được rửa nhiều lần với nước và sấy ở 105 °C trong 24 giờ, sau đó được sàng qua rây với kích thước lỗ 0,63 mm trước khi sử dụng. Đất sét tự nhiên thu được từ làng gốm Thanh Hà (Hội An, Quảng Nam), phơi khô dưới ánh nắng mặt trời trước khi được nghiền thành bột mịn và tiến hành thu đất sét tinh theo quy trình được mô tả trong công bố [2]. Đất sét tinh được sấy khô ở 110 °C và sàng qua rây kích thước 0,125 mm. Tất cả các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (98%), NaOH (98,5%), HCl (37%), $C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$ (98%) là hóa chất tinh khiết được mua từ Sigma - Aldrich. Nước cất hai lần được sử dụng để pha các dung dịch.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Bã cà phê và đất sét tinh được trộn với tỉ lệ nhất định, ngâm trong dung dịch $FeCl_3$ 0,05 M (tỉ lệ rắn : lỏng = 1:15). Sau khi khuấy đều bằng máy khuấy từ, ở 60°C trong 2 giờ, dung dịch NaOH 5M được thêm từ từ vào hỗn hợp đến khi pH đạt 12, tiếp tục khuấy thêm 1 giờ. Lọc lấy phần rắn, sấy khô, nghiền để đảm bảo đất sét và bã cà phê được trộn đều, nung vật liệu thu được trong chén nung đậy kín nắp ở 500°C trong 2 giờ. Sau khi làm nguội, sản phẩm được rửa bằng dung dịch HCl 0,5 M cho đến khi pH của dung dịch đạt giá trị trung tính. Cuối cùng, sản phẩm được thu hồi bằng nam châm, rửa sạch bằng nước và sấy khô trong lò ở 105°C trong 24 giờ.

2.3. Xác định đặc trưng của vật liệu

Thành phần tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Rigaku Ultima IV (Nhật Bản) với đầu dò (Detector) D/teX Ultra 250, dùng bức xạ của Cu-K, tại điện thế gia tốc 40 kV, cường độ dòng điện 30 mA, khoảng quét 2θ từ 5° đến 70° với tốc độ quét 0,02°/phút. Hình thái của các mẫu

vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JSM - 6400 (JEOL, Nhật Bản) tại thế gia tốc 15 kV. Thành phần các nguyên tố được xác định bằng phương pháp phổ năng lượng tán xạ tia X (EDX) được tích hợp cùng với máy SEM. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier - FTIR được đo trên máy quang phổ Bruker Tensor 37 (Mỹ) với khoảng quét từ 4000 - 400 cm^{-1} . Diện tích bề mặt và độ xốp của mẫu đất sét được xác định bằng phương pháp hấp phụ nitơ lỏng Brunauer - Emmett - Teller (BET) trên máy phân tích Quantachrome Instrument Quadrasorb SI (Mỹ) ở nhiệt độ 77 K (-196 °C). Thể tích lỗ trống được tính tại điểm $P/P_0 = 0,95$. Tính chất từ được đo bằng một từ kế mẫu rung VSM - DMS 880 (Mỹ) ở 300 K trong phạm vi từ trường từ -20 đến 20 kOe. Điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của MACCC được xác định bằng phương pháp đo pH. Cụ thể, 0,2 g MACCC được thêm vào các cốc thủy tinh chứa 50 mL dung dịch NaCl 0,01 M với các giá pH ban đầu khác nhau ($\text{pH}_{\text{initial}}$) trong khoảng 2,0 - 12,0. Lắc hỗn hợp trong 24 giờ và sau đó đo pH cuối cùng (pH_{final}). Giá trị pH_{pzc} là điểm giao nhau của đường đẳng điện (ΔpH , $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{initial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) và trục hoành $\text{pH}_{\text{initial}}$.

2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ và các yếu tố ảnh hưởng

Khả năng hấp phụ MB của vật liệu MACCC được khảo sát tại những thông số hấp phụ pH, lượng chất hấp phụ, thời gian khuấy, nhiệt độ và nồng độ chất bị hấp phụ khác nhau. Dung dịch chuẩn của MB có nồng độ 1000 mg/L được chuẩn bị MB rắn tinh khiết. Các dung dịch có nồng độ khác nhau dùng để nghiên cứu hấp phụ được pha từ dung dịch chuẩn trên. Đối với mỗi thí nghiệm, một lượng vật liệu nhất định được cho vào cốc 100 mL có chứa 50 mL dung dịch MB có nồng độ, pH, nhiệt độ xác định và được khuấy đều trên máy rung lắc. Sau khi hấp phụ, mẫu vật liệu được tách khỏi dung dịch bằng nam châm, hàm lượng MB còn lại sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang trắc tại bước sóng 665 nm

trên máy đo quang UV - VIS Cary 60. Các giá trị pH khác nhau của dung dịch được đo trên máy pH InoLab Multi 9310 IDS (Đức) và được điều chỉnh bằng cách thêm từ từ dung dịch HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M.

Sự ảnh hưởng của các thông số hấp phụ đến dung lượng hấp phụ được nghiên cứu bằng cách thay đổi một thông số cần khảo sát và giữ cố định các thông số còn lại ở điều kiện tối ưu. Sự ảnh hưởng của pH, hàm lượng chất hấp phụ, thời gian, nhiệt độ, nồng độ chất bị hấp phụ được khảo sát ở những khoảng giá trị tương ứng từ 2 - 12; 0,01 - 0,08 g/50 mL; 5 - 100 phút; 25 - 55°C; 50 - 500 mg/L. Tất cả các thí nghiệm được thực hiện ít nhất trong ba lần và lấy kết quả trung bình.

Dung lượng hấp phụ (q_e , mg/g) được tính theo các công thức sau:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

trong đó, C_0 và C_e lần lượt là nồng độ chất bị hấp phụ trước và sau khi hấp phụ (mg/L); V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L); m là khối lượng chất hấp phụ (g).

2.5. Khảo sát khả năng tái sử dụng vật liệu

Vật liệu MACCC (0,05g) sau khi hấp phụ MB được ngâm với 100 mL nước cất, khuấy liên tục ở 60°C và thường xuyên thay nước mới nhiều lần để giải hấp. Giải hấp được tiến hành trong 24 giờ, sau đó vật liệu được thu hồi bằng nam châm, sấy khô và tiến hành hấp phụ với 50 mL MB (200 mg/L), ở pH 8, nhiệt độ 25°C, thời gian khuấy 40 phút. Quá trình hấp phụ - giải hấp được tiến hành trong 5 vòng liên tiếp. Khả năng tái sử dụng được đánh giá thông qua dung lượng hấp phụ của vật liệu sau mỗi vòng tái sử dụng.

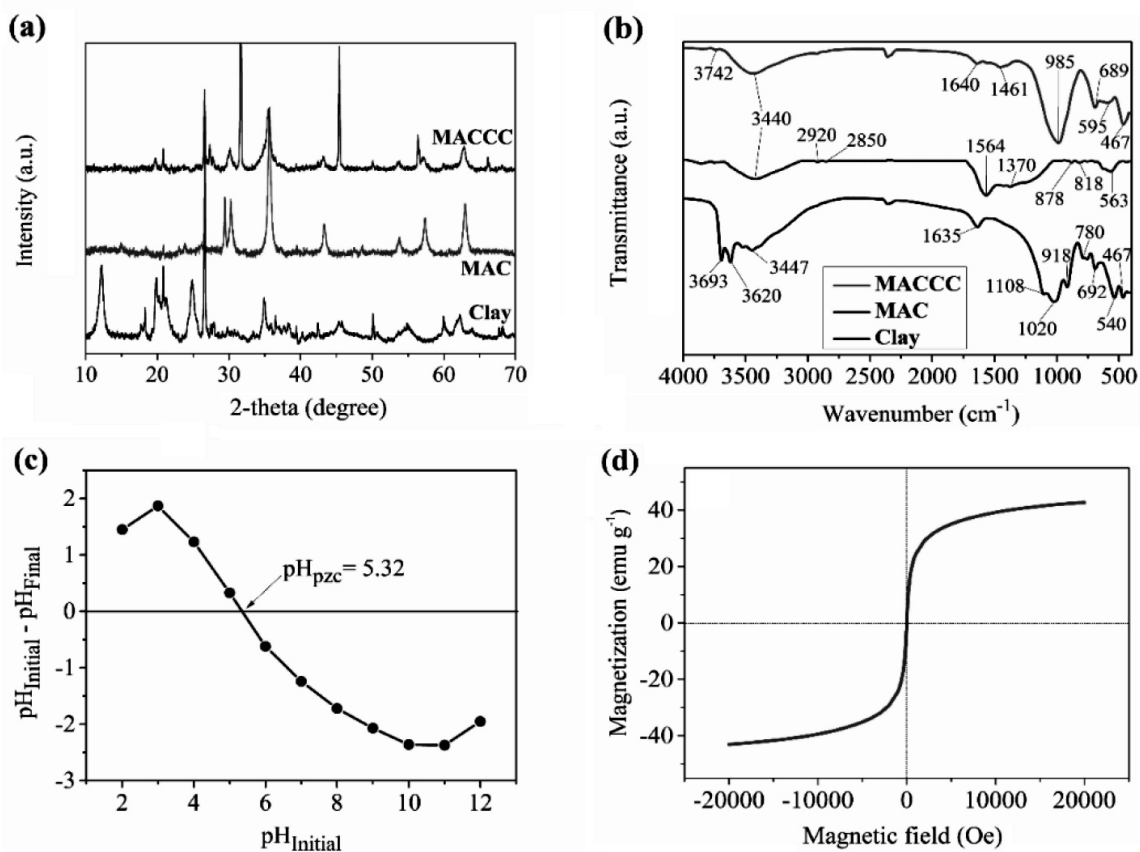
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Các đặc trưng của vật liệu

Giản đồ XRD và phổ FTIR của các mẫu đất sét tự nhiên, than hoạt tính từ tính (MAC) và MACCC được trình bày ở Hình 1 (a) và 1 (b). Mẫu MAC được tổng hợp bằng phương pháp

carbon hóa và từ hóa đồng thời với các điều kiện tổng hợp giống với mẫu MACCC. Hình 1 (a) cho thấy trong giản đồ XRD của mẫu đất sét tự nhiên xuất hiện các peak đặc trưng cho tinh thể của bentonit tại $2\theta = 18.87^\circ, 21.20^\circ, 35.72^\circ, 55.01^\circ, 62.30^\circ$ (JCPDS No: 00-003-0019), kaolinit tại $2\theta = 12.18^\circ, 20.33^\circ, 21.20^\circ, 24.93^\circ, 34.95^\circ, 38.31^\circ, 45.80^\circ, 49.37^\circ, 50.69^\circ, 54.87^\circ, 59.94^\circ, 62.30^\circ$ (JCPDS No: 00-001-0527), chlorit ở $2\theta = 12.18^\circ, 20.33^\circ, 24.93^\circ, 27.04^\circ, 29.10^\circ, 34.95^\circ, 38.31^\circ, 40.29^\circ, 45.80^\circ, 50.14^\circ,$

$55.01^\circ, 62.30^\circ$ (JCPDS No: 00-013-0003) và illit tại $2\theta = 17.64^\circ, 27.04^\circ, 29.84^\circ, 34.95^\circ, 38.31^\circ, 40.29^\circ, 45.80^\circ, 55.01^\circ, 62.30^\circ$ (JCPDS No: 00-002-0050). Bên cạnh đó, các peak đặc trưng cho các khoáng của đất sét tự nhiên như Al_2O_3 ($2\theta = 12.18^\circ, 35.73^\circ$); SiO_2 ($2\theta = 24.93^\circ, 38.31^\circ, 62.30^\circ$) và phyllosilicat ($2\theta = 18.87^\circ, 20.33^\circ, 34.95^\circ$) cũng được tìm thấy trong giản đồ XRD [19]. Sự hiện diện của các tinh thể khoáng này trong mẫu đất sét còn được xác nhận bởi các nhóm chức trong phổ FTIR (Hình 1 (b)).



Hình 1. Giản đồ phổ nhiễu xạ tia X (a) và phổ hồng ngoại (b) của các mẫu đất sét tự nhiên, MAC và MACCC; Điểm đẳng điện (c) và đường cong từ hóa (d) của mẫu MACCC

Ví dụ, các peak nhỏ quan sát được ở 3620 cm^{-1} và 692 cm^{-1} là do các dao động kéo dài của liên kết (Si-Al)-OH. Dải hấp phụ cường độ cao ở bước sóng 1108 cm^{-1} và 1020 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Si-O-Si [20]. Các nhóm chức khác đặc trưng cho đất sét như Al-Al-OH, Mg-Al-OH và Mg-O-Si được tìm thấy trong phổ FTIR ở bước sóng tương ứng tại 918 cm^{-1} , 780 cm^{-1} và 467 cm^{-1} . Sự giao động

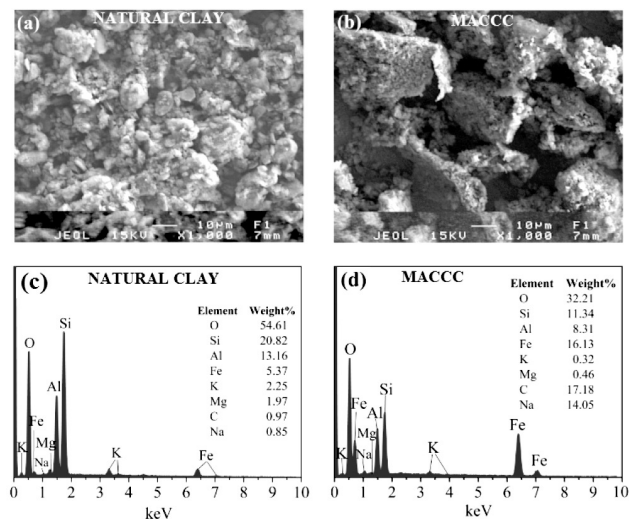
của liên kết Fe-O của các oxit sắt được thể hiện bởi peak hấp thụ ở 540 cm^{-1} . Đối mẫu MAC, giản đồ XRD cho thấy sự có mặt của pha tinh Fe_3O_4 ở $2\theta = 18.30^\circ, 29.34^\circ, 30.20^\circ, 35.60^\circ, 39.08^\circ, 43.20^\circ, 47.17^\circ, 53.60^\circ, 57.31^\circ, 62.56^\circ$ (JCPDS No: 01-088-0315). Peak đặc trưng cho than hoạt tính ($2\theta = 26.1^\circ, 43.20^\circ$ [21]) không được quan sát thấy do sự che lấp của các peak có cường độ mạnh của Fe_3O_4 . Hiện

trạng này cũng được quan sát thấy trong nghiên cứu của Danalıoğlu và các cộng sự [22]. Trong phổ FTIR, dao động rung của Fe-O trong (Fe_3O_4) được thể hiện bằng peak hấp phụ ở 563 cm^{-1} , các nhóm chức khác đặc trưng cho than hoạt tính cũng được quan sát ở 3440 cm^{-1} (dao động kéo dài O-H), 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} (dao động kéo dài C-H), 1564 cm^{-1} (C = O), và $878, 818\text{ cm}^{-1}$ (C-H trong vòng thơm) [23]. Đối với mẫu MACCC, các peak quan sát trong giản đồ XRD cho thấy tồn tại hầu hết các pha tinh thể của mẫu đất sét và MAC. Tuy nhiên, có sự chuyển dịch của các peak trong giản đồ XRD của mẫu MACCC. Cụ thể, các peak tại $12,18^\circ$ và $24,93^\circ$ đặc trưng cho kaolinit và chlorit biến mất hoàn toàn và peak cường độ cao ở $26,56^\circ$ đối với đất sét dịch chuyển sang $27,28^\circ$ sau khi nhiệt phân. Bên cạnh đó, một số peak đặc trưng cho Fe_3O_4 ở $29,34^\circ$, $30,20^\circ$ chuyển sang $30,14^\circ$ và $31,66^\circ$. Sự biến mất hoặc dịch chuyển của các peak trong MACCC so với MAC chứng tỏ có sự thay đổi trong cấu trúc đất sét trong composit MACCC. Lý do có thể liên quan đến việc thay đổi cấu trúc tinh thể của khoáng trong đất sét trong quá trình nhiệt phân. Ví dụ, kết quả phân tích giản đồ XRD của mẫu MACCC chỉ ra sự có mặt của một pha mới Nhôm (II) oxit AlO (JCPDS 01-075-0278) được hình thành trong quá trình nhiệt phân. Phổ FTIR của mẫu MACCC cho thấy sự hiện diện của các nhóm chức đặc trưng cho cả MAC và đất sét bao gồm Si-O-Si, Si-Al-OH, Fe-O và Mg-O- Si tương ứng tại bước sóng 985 cm^{-1} , 689 cm^{-1} , 595 cm^{-1} , 467 cm^{-1} .

Điện tích bề mặt là một thông số quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu thông qua lực hút tĩnh điện. Thông số này phụ thuộc vào bản chất của từng vật liệu và giá trị pH của dung dịch chất bị hấp phụ. Khả năng tương tác tĩnh điện của vật liệu đối với chất bị hấp phụ được đánh giá thông qua điểm đẳng điện pH_{pzc} (là giá trị pH của dung dịch mà tại đó bề mặt vật liệu trung hòa về điện tích). Khi pH của dung dịch nhỏ hơn pH_{pzc} thì bề mặt vật liệu tích điện dương, thuận lợi cho hấp phụ các anion; ngược lại pH dung dịch

lớn hơn pH_{pzc} bề mặt sẽ tích điện âm và thuận lợi cho hấp phụ đối với các cation. Kết quả ở Hình 1 (c) cho thấy pH_{pzc} của MACCC là 5,32, tức là MACCC sẽ tích điện dương hoặc âm khi pH của dung dịch chất hấp phụ tương ứng nhỏ hơn hoặc lớn hơn 5,32. Như vậy, nếu pH của dung dịch lớn hơn 5,32 sẽ thuận lợi cho hấp phụ cation MB.

Cùng với tính chất điện bề mặt, độ từ hóa là một đại lượng rất quan trọng đối với vật liệu hấp phụ từ tính bởi nó ảnh hưởng đến khả năng thu hồi vật liệu sau khi hấp phụ bằng từ trường. Đường cong từ hóa của MACCC ở 300 K được thể hiện trong Hình 1 (d). Có thể thấy rằng giá trị từ hóa bão hòa là khoảng $43,05\text{ emu/g}$. Giá trị này cao hơn hoặc ngang với các chất hấp phụ từ tính trên cơ sở của đất sét hoặc than hoạt tính do các tác giả khác tổng hợp [24, 25]. Với giá trị từ hóa bão hòa cao, MACCC có thể dễ dàng được tách ra khỏi dung dịch khi sử dụng từ trường ngoài.

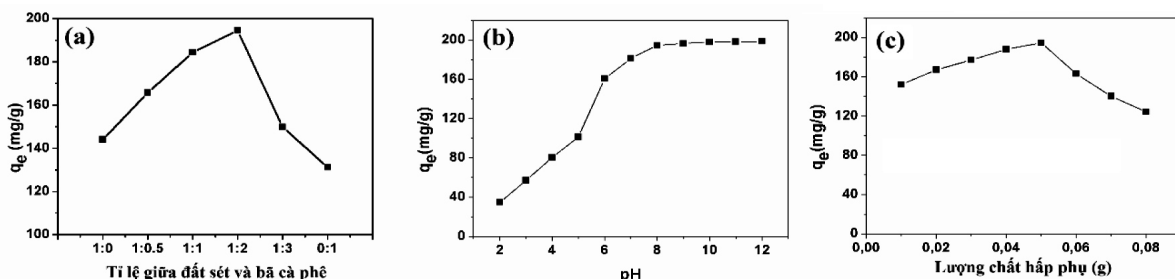


Hình 2. Hình SEM của mẫu đất sét tự nhiên (a) và MACCC (b); phổ tán xạ năng lượng tia X của mẫu đất sét tự nhiên (c) và MACCC (d)

Hình thái của vật liệu được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét, kết quả được trình bày ở Hình 2 (a), (b). Hình 2 (a) cho thấy rằng, các hạt đất sét rất nhỏ kết tụ thành những cụm hạt có hình dạng không đồng nhất, kích thước từ 1 - 15 μm . Đối với mẫu MACCC, ta thấy được các hạt đất sét được phân bố trên các hạt than hoạt tính từ bã cà phê với kích thước 10 - 50 μm (Hình

2 (b)). Đồng thời các lỗ trống nhỏ tạo độ xốp cho composit cũng được quan sát thấy trong hình SEM của mẫu MACCC. Độ xốp cao của MACCC cũng được xác nhận bằng kết quả đo diện tích bề mặt và thể tích lỗ trống bằng phương pháp BET. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ trống của MACCC đo được tương ứng là $174,57 \text{ m}^2/\text{g}$ và $0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$. Các giá trị này cao gấp khoảng 3 lần so với đất sét tự nhiên ($55,04 \text{ m}^2/\text{g}$ và $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$). Sự tăng độ xốp và diện tích bề mặt của mẫu MACCC so với đất sét là do sự có mặt của than hoạt tính từ bã cà phê.

Kết quả nghiên cứu thành phần nguyên tố bằng phương pháp EDX cho thấy các mẫu đất sét tự nhiên (Hình 2 (c)) và MACCC (Hình 2 (d)) đều chứa các nguyên tố O, Si, Al, Fe, K, Mg, C và Na, nhưng tỷ lệ phần trăm khối lượng của chúng tương đối chênh lệch nhau. Đối với mẫu MACCC, thành phần Fe, C và Na tăng đáng kể so với mẫu đất sét.



Hình 3. Ảnh hưởng của tỉ lệ giữa đất sét và bã cà phê (a), pH (b) và lượng chất hấp phụ (c) lên quá trình hấp phụ MB trên mẫu MACCC

Kết quả ở Hình 3 (a) cho thấy khả năng hấp phụ MB của vật liệu composit gồm đất sét và than hoạt tính từ bã cà phê cao hơn so với mẫu vật liệu chỉ có đất sét và than hoạt tính. Điều này có thể là do hiệu ứng hấp phụ cộng hưởng giữa đất sét và than hoạt tính [26]. Khi tăng lượng bã cà phê và giữ nguyên lượng đất sét thì dung lượng hấp phụ tăng và đạt cao nhất với giá trị $194,58 \text{ mg/g}$ ở tỉ lệ 1:2, sau đó giảm dần khi tiếp tục tăng lượng bã cà phê. Hiện tượng này có thể liên quan đến độ xốp của MACCC tăng khi hàm lượng than hoạt tính trong composit tăng, tuy nhiên, khi lượng đất sét giảm nhiều so với than hoạt tính thì hiệu ứng cộng hưởng sẽ giảm làm giảm dung lượng hấp

Sự gia tăng hàm lượng Fe và C là do sự hình thành Fe_3O_4 và cacbon hoạt tính trong composit trong quá trình từ hóa và cacbon hóa bã cà phê được ngâm tẩm với FeCl_3 . Trong khi đó, lượng Na tăng lên rõ rệt là do liên quan đến phản ứng trao đổi ion giữa các cation trên bề mặt đất sét và các ion Na^+ trong dung dịch NaOH được sử dụng để kiềm hóa hỗn hợp như mô tả ở trên.

3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ đất sét và bã cà phê, pH và lượng chất hấp phụ

Ảnh hưởng của tỉ lệ đất sét : bã cà phê trong composit đến hiệu suất hấp phụ MB được khảo sát ở các tỉ lệ khác nhau 1:0, 1:0,5, 1:1, 1:2, 1:3 và 0:1 với nhiệt độ nung 500°C trong 2 giờ. Nhiệt độ và thời gian nung được lựa chọn dựa trên nghiên cứu tài liệu trong các công bố trước và các thí nghiệm khảo sát sơ bộ. Hấp phụ được tiến hành với 0,05 g MACCC, 50 mL MB 200 mg/L , 25°C , pH 8, thời gian khuấy 40 phút.

phụ MB. Tỉ lệ giữa đất sét và bã cà phê được lựa chọn ở mức 1:2 trong các nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của pH được khảo sát trong khoảng từ 2 - 12 với các điều kiện hấp phụ như trên. Dung lượng hấp phụ MB của MACCC tăng dần khi tăng giá trị pH (Hình 3 (b)). Khi tăng pH từ 2 đến 5, dung lượng hấp phụ tăng dần từ $34,58 \text{ mg/g}$ đến $101,58 \text{ mg/g}$, tăng mạnh đến $160,71 \text{ mg/g}$ khi pH = 6, và đạt $194,58 \text{ mg/g}$ tại pH = 8 sau đó đạt bão hòa ở pH lớn hơn. Ở pH thấp (pH < 5), nồng độ H^+ cao sẽ cạnh tranh các tâm hấp phụ của MACCC với MB dẫn đến dung lượng hấp phụ giảm, ở pH cao hơn sự cạnh tranh này sẽ giảm dần tạo điều kiện thuận lợi cho hấp phụ.

Ngoài ra, ở pH <5,32 bề mặt MACCC tích điện dương sẽ đẩy các cation MB gây khó khăn cho việc hấp phụ, khi pH dung dịch MB lớn hơn 5,32 bề mặt MACCC sẽ tích điện âm và sẽ hút phân tử MB (mang điện tích dương) làm tăng dung lượng hấp phụ. Trong nghiên cứu này chúng tôi chọn pH = 8 cho các nghiên cứu tiếp theo.

Để lựa chọn được lượng chất hấp phụ tối ưu cho quá trình hấp phụ, ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến dung lượng loại bỏ MB của MACCC đã được khảo sát ở nhiệt độ 25°C, pH = 8, thời gian khuấy 40 phút với liều lượng MACCC thay đổi từ 0,01 đến 0,08 g/50 mL MB (200 mg/L). Kết quả được thể hiện ở Hình 3 (c). Khi tăng lượng chất hấp phụ từ 0,01 đến 0,05 g, do các tâm hấp phụ được tăng cường nên dung lượng hấp phụ tăng từ 152,10 đến 194,5 mg/g. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng lượng chất hấp phụ thì dung lượng hấp phụ giảm. Điều này có thể là do các tâm hấp phụ đã được bổ sung trên mức bão hòa và lượng chất hấp phụ nhiều làm che chắn các tâm hấp phụ [27]. Theo kết quả khảo sát (Hình 3 (c)) chúng tôi chọn 0,05 g/50 mL là liều lượng tối ưu cho quá trình hấp phụ MB.

3.3. Các mô hình động học và đẳng nhiệt hấp phụ

Việc tìm ra mô hình mô tả quá trình hấp phụ của một vật liệu rất quan trọng để có thể thiết kế các điều kiện phù hợp khi áp dụng vật liệu trong thực tế. Trong nghiên cứu này, các phương trình phi tuyến tính biểu kiến bậc một (2), bậc 2 (3), Langmuir (4) và Freundlich (5) được sử dụng để khảo sát dữ liệu hấp phụ của MB trên MACCC. Các phương trình được biểu diễn như sau [28]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t}) \tag{2}$$

$$q_t = \frac{k_2q_e^2t}{1 + k_2q_e t} \tag{3}$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{4}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{5}$$

trong đó: q_t và q_e lần lượt là lượng dung lượng hấp phụ ở thời điểm t bất kỳ và thời điểm cân bằng (mg/g); k_1 (phút⁻¹) và k_2 (g/mg/phút) là hằng số tốc độ hấp phụ bậc 1 và bậc 2; q_m là lượng chất bị hấp phụ cực đại trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ (mg/g); K_L (L/mg) và K_F (mg/g) lần lượt là hằng số hấp phụ Langmuir và Freundlich; n là hệ số dị thể.

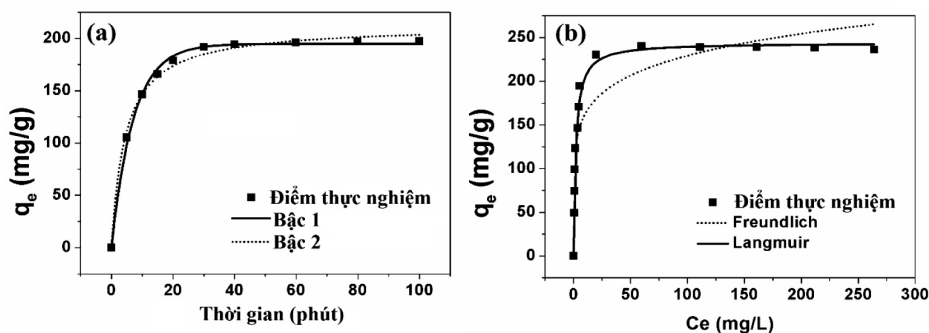
Sự phù hợp của các mô hình với các điểm thực nghiệm và các thông số hấp phụ được tính toán sử dụng chức năng Fitting của chương trình Origin 8.5. Kết quả khảo sát được trình bày ở Hình 4 và Bảng 1.

Kết quả ở Hình 4 (a) cho thấy dung lượng hấp phụ của MACCC tăng nhanh trong 20 phút đầu, tăng chậm trong 20 phút tiếp theo và hầu như không thay đổi sau 40 phút, khi mà quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Do đó, thời gian khuấy 40 phút được chọn làm thời gian hấp phụ tối ưu trong nghiên cứu này. Từ Bảng 1 cho thấy giá trị của hệ số tương quan R^2 của phương trình động học biểu kiến bậc một ($R^2=0.9968$) cao hơn so với phương trình bậc hai ($R^2 = 0.9939$) và dung lượng hấp phụ tính toán ($q_{e(tt)} = 194,96$ mg/g) theo phương trình động học bậc một có giá trị gần với giá trị thực nghiệm ($q_{e(tn)} = 194,58$ mg/g). Vì vậy, có thể kết luận, động học của quá trình hấp phụ MB có thể được mô tả bằng phương trình biểu kiến bậc một.

Bảng 1. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt và động học hấp phụ của MB trên MACCC

| Mô hình đẳng nhiệt | Giá trị | Mô hình động học | Giá trị |
|--------------------|------------|-----------------------------|---------|
| Langmuir | | Bậc 1 | |
| q_m (mg/g) | 244,06 | q_e (mg/g) (tt) | 194,96 |
| K_L (L/mg) | 0,509 | q_e (mg/g) (tn) | 194,58 |
| R_L | 0,004-0,04 | k_1 (phút ⁻¹) | 0,119 |

| | | | |
|-------------------|--------|-------------------|--------|
| R^2 | 0,9978 | R^2 | 0,9968 |
| Freundlich | | Bậc 2 | |
| K_F (mg/g) | 114,81 | q_e (mg/g) (tt) | 214,74 |
| 1/n | 0,15 | k_2 (g/mg/phút) | 0,0015 |
| R^2 | 0,8389 | R^2 | 0,9939 |



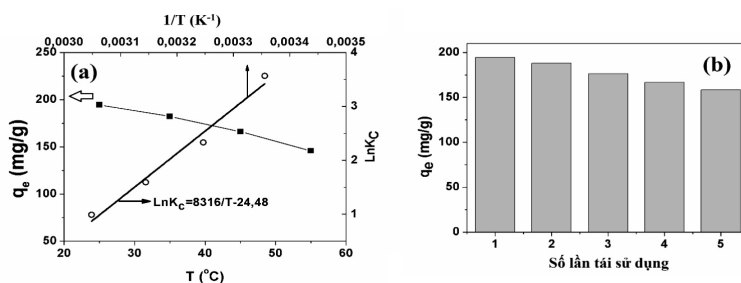
Hình 4. Các mô hình động học (a) và đẳng nhiệt (b) hấp phụ của MB trên MACCC

Quan sát kết quả thu được ở Hình 4 (b) và Bảng 1, ta thấy quá trình hấp phụ MB trên MACCC được mô tả tốt hơn với mô hình Langmuir. Ngoài ra, giá trị của hệ số phân tách không thứ nguyên R_L ($R_L = 1/(1+K_L C_0)$) nằm trong khoảng từ 0 đến 1, khẳng định quá trình hấp phụ chiếm ưu thế hơn quá trình phân tách (giải hấp), có nghĩa là điều kiện khảo sát thuận lợi cho quá trình hấp phụ và mô hình Langmuir phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ của MB trên vật liệu MACCC [29]. Dung lượng hấp phụ cực đại q_m tính từ phương trình Langmuir là 244,06 mg/g. Giá trị này cao gấp 3,4 lần so với đất sét tự nhiên trong nghiên cứu [2] và gấp 8,5 lần so với bã cà phê [30]. Hằng số K_F đặc trưng cho dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Freundlich của vật liệu MACCC là 114,81 mg/g. Dựa vào giá trị 1/n có thể đánh giá được sự thuận lợi của quá trình hấp phụ của một chất trên vật liệu hấp phụ. Cụ thể,

khi 1/n nằm trong khoảng 0,1 đến 0,5 chất bị hấp phụ dễ dàng hấp phụ trên bề mặt vật liệu, ngược lại giá trị $1/n > 2$, quá trình hấp phụ khó diễn ra [31]. Trong nghiên cứu này, giá trị $1/n = 0,15$, chứng tỏ các phân tử MB dễ dàng hấp phụ trên bề mặt của MACCC.

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nhiệt động lực học hấp phụ

Sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ MB của MACCC được khảo sát ở 25, 35, 45 và 55°C với lượng chất hấp phụ 0,05 g được khuấy trong 50 mL MB (200 mg/L), pH = 8, trong 40 phút. Từ Hình 5 (a) cho thấy, khả năng hấp phụ MB của MACCC phụ thuộc rõ rệt vào nhiệt độ. Khi nhiệt độ tăng từ 25°C đến 55°C, dung lượng hấp phụ của MACCC giảm từ 194,58 mg/g xuống còn 145,78 mg/g. Như vậy, trong điều kiện khảo sát, nhiệt độ càng tăng, dung lượng hấp phụ càng giảm, chứng tỏ quá trình hấp phụ thuận lợi ở nhiệt độ thấp.



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hấp phụ MB trên MACCC (a) và khả năng tái sử dụng của MACCC đối với sự hấp phụ MB (b)

Từ kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ của vật liệu có thể xác định các thông số nhiệt động học như sự thay đổi năng lượng tự do Gibbs (ΔG), entropy (ΔS), entanphy (ΔH) theo các công thức sau:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (6)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta G}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

trong đó R là hằng số khí lý tưởng, $R = 8.314$ (J/mol.K); T là nhiệt độ tuyệt đối (K); K_c là hệ số nhiệt động học và K_c được tính theo công thức:

$$K_c = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (8)$$

trong đó C_{ad} và C_e lần lượt là nồng độ MB trong chất hấp phụ và trong dung dịch sau hấp phụ (mg/L).

Các giá trị ΔH , ΔS được tính toán dựa vào phương trình phụ thuộc giữa $\ln K_c$ và $1/T$. Kết quả tính toán được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2. Thông số nhiệt học của quá trình hấp phụ MB trên MACCC

| Nhiệt độ (K) | ΔG (kJ/mol) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (J/mol/K) |
|--------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| 298 | -8.83 | -69.11 | -203.42 |
| 308 | -5.97 | | |
| 318 | -4.20 | | |
| 328 | -2.69 | | |

Từ Bảng 2 ta thấy, ΔG tại tất cả các nhiệt độ khảo sát đều mang giá trị âm, điều này chứng tỏ quá trình hấp phụ của MB trên MACCC là quá trình tự phát, tức là tự diễn ra mà không cần xúc tác. Ngoài ra, giá trị ΔG tăng khi nhiệt độ tăng khẳng định quá trình hấp phụ MB trên bề mặt MACCC thuận lợi ở nhiệt độ thấp và chủ yếu là hấp phụ vật lý. Giá trị âm của ΔH và ΔS chứng tỏ quá trình hấp phụ của MACCC đối với MB là quá trình tỏa nhiệt và mức độ tự do của các phân tử trong dung dịch giảm tại bề mặt phân cách rắn - lỏng. Bản chất của quá trình nhiệt động học hấp phụ MB trên MACCC tương tự như hấp phụ MB trên đất sét được công bố trong nghiên cứu [2].

3.5. Nghiên cứu khả năng tái sử dụng vật liệu

Ưu điểm nổi bật của vật liệu từ tính là có thể dễ dàng thu hồi và tái sử dụng nhiều lần. Trong nghiên cứu này, khả năng tái sử dụng của vật liệu MACCC được khảo sát qua 5 vòng hấp phụ - giải hấp phụ liên tiếp. Như được trình bày ở Hình 5 (b), khi tăng số lần tái sử dụng dung lượng hấp phụ của MACCC giảm dần. Sự giảm này có thể là do hai nguyên nhân chính đó là: sự mất dần các tâm hấp phụ qua nhiều lần tái sử dụng và sự giải hấp chưa diễn ra hoàn toàn do các phân tử MB còn bị giữ chặt trong MACCC. Tuy nhiên, sau 5 lần tái sử dụng liên tiếp dung lượng hấp phụ của MACCC còn tương đối cao khoảng 158,18 mg/g, giảm 18,17% so với lần hấp phụ đầu tiên. Bên cạnh đó, khối lượng của mẫu MACCC sau 5 lần sử dụng giảm không đáng kể chỉ 2,39% chứng tỏ vật liệu khá bền và hiệu suất thu hồi khá cao.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu từ tính từ đất sét và bã cà phê. Các đặc tính lý - hóa của vật liệu đã được khảo sát trước khi sử dụng để hấp phụ MB trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy, vật liệu tổng hợp được có độ từ hóa bão hòa 43,05 emu/g, diện tích bề mặt riêng 174,57 m²/g và điểm đẳng điện $pH_{pzc} = 5,32$. Quá trình hấp phụ MB trên MACCC là quá trình tự phát, tỏa nhiệt và được mô tả tốt với mô hình đẳng nhiệt Langmuir và phương trình động học bậc một. Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir đạt 244,06 mg/g tại điều kiện hấp phụ tối ưu (pH = 8, thời gian hấp phụ 40 phút, lượng chất hấp phụ 0,05 g/50 mL, 25°C). Ngoài ra, kết quả nghiên cứu khả năng tái sử dụng cho thấy MACCC có độ bền và khả năng tái sử dụng cao. Như vậy, vật liệu từ tính từ các nguyên liệu tự nhiên và phế thải là đất sét và bã cà phê có thể sử dụng như một chất hấp phụ triển vọng cho mục đích xử lý thuốc nhuộm trong môi trường nước.

Tài liệu tham khảo

- [1] Hassan MM, Carr CM. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*. 2018;209:201-219.
- [2] TTK Ngân, NĐ Thủ, LV Thuận. Khảo sát khả năng hấp phụ xanh methylen của đất sét Thanh Hà (Quảng Nam). *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Duy Tân*. 2018;03(28):108-115.
- [3] Elango G, Govindasamy R. Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions Using Activated Carbon from Temple Waste Flowers: Kinetics and Equilibrium Studies. *Journal of Advanced Physics*. 2018;7(1):114-122.
- [4] Niu T, Zhou J, Zhang C, Li S. Fast removal of methylene blue from aqueous solution using coal-based activated carbon. *RSC Adv*. 2018; 8, 26978-26986.
- [5] Othman NH, Alias NH, Shahrudin M, La WJ. Adsorption Kinetics of Methylene Blue Dyes onto Magnetic Graphene Oxide. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(2):2803–2811.
- [6] Wang Y, Hu L, Zhang G, Yan T, Yan L, Wei Q, Du B. Removal of Pb(II) and methylene blue from aqueous solution by magnetic hydroxyapatite-immobilized oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017;494:380–388.
- [7] Ioannou Z, Karasavvidis C, Dimirkou A, Antoniadis V. Adsorption of methylene blue and methyl red dyes from aqueous solutions onto modified zeolites. *Water Science and Technology*. 2013;67(5):1129-36.
- [8] Alqadami AA, Naushad M, Alothman ZA, Ahamad T. Adsorptive performance of MOF nanocomposite for methylene blue and malachite green dyes: Kinetics, isotherm and mechanism. *Journal of Environmental Management*. 2018;223:29–36.
- [9] Yan G, Theng B, Churchman G, Gates W. *Handbook of Clay Science. Part B: Techniques and Applications. Chapter 5.1 Clays and clay minerals for pollution control*, 2nd edn., The Netherlands: Elsevier. 2013, 587-644.
- [10] Burakov AE, Galunin EV, Burakova IV, Kucherova AE, Agarwal S, Tkachev AG, Gupta VK. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf*. 2018; 148,702-712.
- [11] Mouni L, Belkhirri L, Bollinger JC, Bouzazad A, Assadi A., Tirri A, Dahmounee F, Madani, K, Remini H. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies *Applied Clay Science*. 2018;153:38–45.
- [12] Bendaho D, Driss TA, Bassou D. Removal of Cationic Dye Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption on Algerian Clay. *Int J Waste Resources* 2015;5:175.
- [13] Omer OS, AliHussein M, Hussein BHM, Mgaidi A. Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. *Arabian Journal of Chemistry*. 2018;11(5):615-623.
- [14] Deepak Pathania, Shikha Sharma, Pardeep Singh. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*. 10, 2017, Pages S1445-S1451.
- [15] Mudyawabikwa B, Mungondori HH, Tichagwa L, Katwire DM. Methylene blue removal using a low-cost activated carbon adsorbent from tobacco stems: kinetic and equilibrium studies. 2017;75(10):2390-2402.
- [16] Jung KW, Choi BH, Hwang MJ, Jeong TU, Ahn KH. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresour Technol*. 2016;219:185-195.
- [17] Santos DC, Adebayo MA, Lima EC, Pereira SFP, Cataluña R, Saucier C, Thue PS, Machado FM. Application of Carbon Composite Adsorbents Prepared from Coffee Waste and Clay for the Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solutions. *J. Brazil. Chem. Soc*. 2015;26, 924-938.
- [18] Le VT, Doan VD, Nguyen DD, Nguyen HT, Ngo QP, Tran TKN, Le HS. A Novel Cross-Linked Magnetic Hydroxyapatite/Chitosan Composite: Preparation, Characterization, and Application for Ni(II) Ion Removal from Aqueous Solution. *Water Air Soil Pollut*. 2018; 229 101(1-14).
- [19] He W, Ma Q, Wang J, Yu J, Bao W, Ma H, Amrane A. Preparation of novel kaolin-based particle electrodes for treating methyl orange wastewater. *Appl. Clay Sci*. 2014;99:178-186.
- [20] Yan L, Li S, Yu H, Shan R, Du B, Liu T. Facile solvothermal synthesis of Fe₃O₄/bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution. *Powder Technol*. 2016;301:632-640.
- [21] Jain A, Tripathi SK. Nano-porous activated carbon from sugarcane waste for supercapacitor application. *J. Energ. Stor*. 2015;4:121-127.
- [22] Danalıoğlu ST, Bayazit ŞŞ, Kerkez KÖ, Salam MA. Efficient removal of antibiotics by a novel magnetic

- adsorbent: Magnetic activated carbon/chitosan (MACC) nanocomposite. *J. Mol. Liq.* 2017;240:589-596.
- [23] Khenniche L, Aissani F. Preparation and Characterization of Carbons from Coffee Residue: Adsorption of Salicylic Acid on the Prepared Carbons. *J. Chem. Eng. Data.* 2010;55:728-734.
- [24] Mao H, Liu X, Yang J, Li B, Yao C, Kong Y. Synthesis of magnetic Fe₃O₄@silica-pillared clay (SPC) composites via a novel sol-gel route for controlled drug release and targeting. *Mater. Sci. Eng. C.* 2014;40:102-108.
- [25] Oh WD, Lua SK, Dong Z, Lim TT. Performance of magnetic activated carbon composite as peroxymonosulfate activator and regenerable adsorbent via sulfate radical-mediated oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 2015;284:1-9.
- [26] Putro JN, Santoso SP, Ismadji S, Ju YH. Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose – Bentonite nanocomposite: Improvement on extended Langmuir isotherm model. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017;246:166-177.
- [27] Gil A, Taoufik N, García AM, Korili SA. Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. *Environ. Technol.* 2018;19:1-14.
- [28] Alexandro MM, Vargas AL, Cazetta MH, Kunita TL, Almeida SVC. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal.* 2011;168:722–730.
- [29] Le VT, Tran BC, Tran TKN, Tran XV, Nguyen DD, Nguyen MH, Dang TTT, Nguyen TH, Le HS. Preparation of cross-linked magnetic chitosan particles from steel slag and shrimp shells for removal of heavy metals. *Environ. Technol.* 2018; 39:1745-1752.
- [30] Franca AS, Oliveira LS, Ferreira ME. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination.* 2009;249:267–272.
- [31] Leng Y, Guo W, Su S, Yi C, Xing L. Removal of antimony (III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent. *Chemical engineering journal.* 2012;211:406-11.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Việt Nam (số GUST.STS.ĐT2017-KHVL02).

Effect of paint coating on the stress induced by laser ablation at high energy intensity

Ảnh hưởng của lớp sơn bảo vệ lên độ lớn ứng suất gây nên bởi quá trình phá hủy bằng tia laser tại mức năng lượng cao

Nguyễn Thị Phương Thảo
Phuong-Thao Nguyen

*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Institute of Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam*

(Ngày nhận bài: 11/09/2018, ngày phản biện xong: 26/09/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Abstract

The laser ablation was induced at the power intensity of 10 GW/cm² on an epoxyresin target in liquid confining regime. In this paper, we investigate the effect of the paint layer on the strength of laser - induced stress by comparing the photoelastic images of laser ablation induced when the target is not coated and being coated with different color of paint layer. The result showed that a paint coating does not enhance the laser induced shock due to impedance - mismatch effect. However, the paint with dark color increased the absorptivity of laser energy onto the sample surface, thus inducing a stronger stress to the target.

Keywords: Laser ablation, photoelasticity imaging technique, sacrificial coating.

Tóm tắt

Quá trình phá hủy bằng tia laser được thực hiện tại mức năng lượng 10 GW/cm² trong môi trường nước. Trong bài báo này, chúng tôi phân tích ảnh hưởng của lớp sơn lên độ lớn ứng suất gây nên trong lòng chất rắn bằng cách so sánh ảnh chụp quang đàn hồi quá trình phá hủy bằng tia laser khi bề mặt vật liệu được sơn với các màu sơn khác nhau. Kết quả chỉ ra rằng lớp sơn không làm tăng ứng suất dựa trên hiệu ứng không tương hợp trở kháng. Tuy nhiên, màu sơn tối giúp tăng khả năng hấp thụ năng lượng ánh sáng trên bề mặt mẫu và do đó làm tăng độ lớn sóng ứng suất gây nên trong lòng vật mẫu.

Từ khóa: Quá trình phá hủy gây nên bởi tia laser, kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi, lớp bọc bảo vệ.

1. Introduction

When focusing an intense, short laser pulse onto a solid surface, the laser ablation is induced to form a high-pressure plasma. This plasma drives a shockwave into the surrounding environment and a stress wave into the solid target during its expansion. In applications of laser ablation for surface treatment, a sacrificial coating is usually

used to protect the target surface from being ablated by the plasma [1 - 3]. Paint is commonly used as a sacrificial coating due to the simplicity of the technique and the ability to apply on a wide range of materials.

In addition to their protective effect, the paint coatings have been found to increase the shock pressure. At laser intensities below 1 GW/cm²,

some enhancement in the amplitude of stress wave was observed [4, 5]. However, the effects of the paint coating on the stress induced by laser ablation at power intensities in the GW/cm² range has yet to be investigated thoroughly.

In this study, we used paint with different colors as sacrificial coatings. The ablation was induced in

the water - confining regime with the energy density of 10 GW/cm². The strength of the stress wave is observed by photoelasticity imaging technique. The results are compared with the ablation of the bare target to elucidate the effect of paint coating on the strength of laser - induced stress.

2. Experimental method

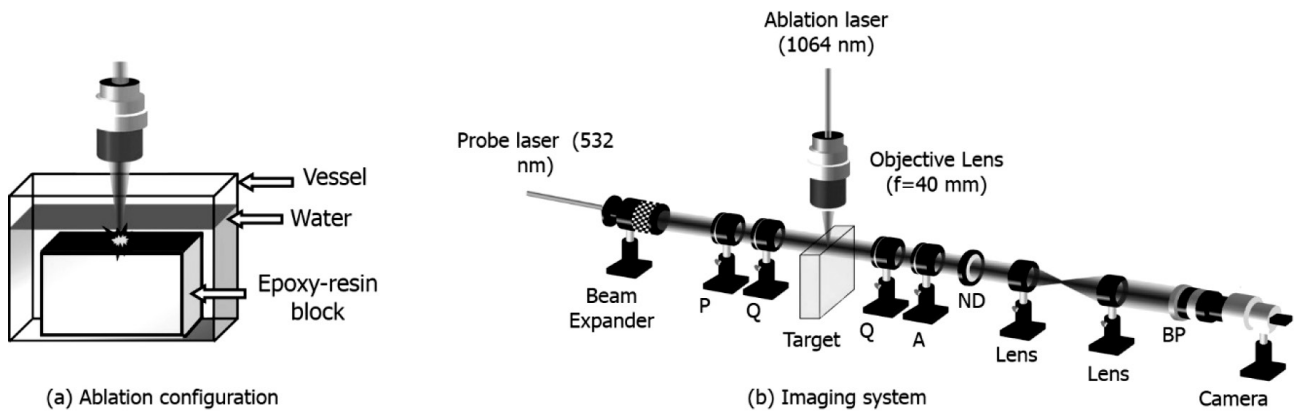


Figure 1. Experimental system

The shock process was induced by focusing a single laser pulse (1064 nm, FWHM 13ns) onto an epoxy - resin surface (Fig. 1(a)). The pulse energy was 60 mJ, equivalent to the energy density of 10 GW/cm² on the target surface. The target surface is ground to remove burr before being coated with paint. Transparent paint, white paint, and black paint were used. The paint was sprayed on the target to form a layer with the thickness of around 100 micrometers. The sample was immersed in static water, with the upper surface of 5 mm under the water - air interface. We used the high - speed photoelasticity imaging technique to investigate the ablation process and semi - quantitatively compare the strength

of laser - induced stress wave. The imaging system was based on a kind of pump and probe imaging system with a photoelastic polariscope added to provide photoelastic images (Fig. 1(b)). The imaging system is the same as in our previous reports [6] and only a brief description is presented here. The imaging system includes a Nd:YAG laser (Powerlite 8000) to provide the ablation pulse and a second laser (NY 82) used to provide probe pulse (532 nm, FWHM=6 ns). The delay time was maintained using a digital delay circuit. The time of each image was defined as the interval between the rise of the pump pulse and the peak of the probe pulse.

3. Results and discussion

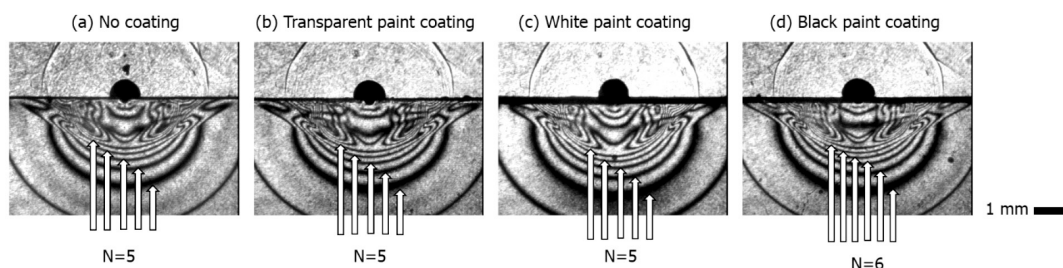


Figure 2. A comparison between photoelasticity images of laser ablation when the target is (a) not covered, (b) covered with transparent paint, (c) covered with white paint and (d) covered with black paint. Pulse energy is 60 mJ. Delay time is 1500 ns. N: number of fringes

Figure 2 compares the photoelasticity images of laser ablation observed at 1500 ns between the bare target and the targets covered with transparent paint, white paint, and black paint. The black line dividing the picture by half is the image of the target surface. The upper half is water and the lower half is epoxy - resin. Inside the solid target, we can observe photoelasticity fringes which represent the transient stress distribution. From the images, we see that the number of fringes is 5 for the non - coated target, target covered with transparent paint, and target covered with black paint. However, the number of fringes increases to 6 in case the target is covered with black paint. Since the number of fringes semi - quantitatively

represents the strength of laser - induced stress waves (LSWs) [6], the increase in the number of photoelastic fringes indicates that a stronger stress has been induced when the black paint is applied. In this experiment, we observed no distortion in photoelastic fringes, suggesting that the impedance-mismatch effect did not happen in this case. This can be explained by that the paint coating has almost the same acoustic impedance as the epoxy-resin, and the back-and-forth reflection of shock wave within the layer did not happen. In the three colors of the paint coating, the increasing of a number of fringes only occurs in the case the target is covered with black paint.

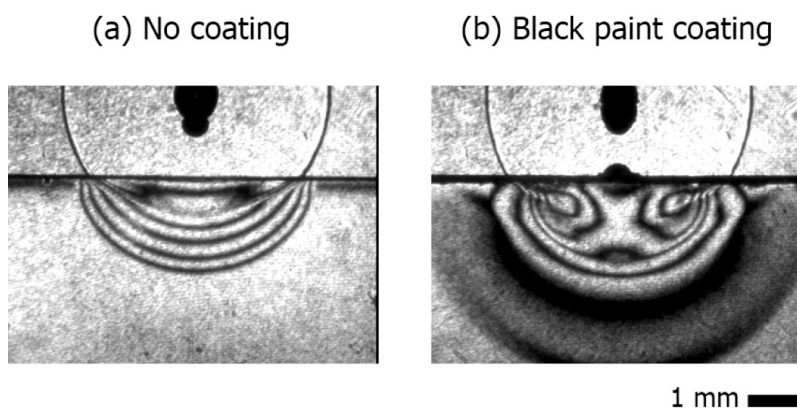


Figure 3. Photoelasticity images taken when the laser beam is focused 0.7 mm above the target surface Pulse energy is 60 mJ Delay time is 1500 ns

In Figure 3, we compare the shock process between black paint coated target and bare target when the laser beam is focused 0.7 mm above the target. The observation was made at 1500 ns. In the focal region, the break down occurs. The break - down zone appears as a black area at the top of the images. The shockwave induced by the breakdown has a circular shape and comes to interact with the target surface. For bare target (Fig. 3(a)), the breakdown induced shockwave impinged on the target surface, causing some photoelastic fringe inside the target. For coated target (Fig. 3(b)), besides the main shock wave induced by the breakdown, we can also observe another shock wave emerging from the target surface. Compare to the ablation of the bare

target, the photoelastic fringes are denser in this case, indicating that a stronger stress has been induced inside the coated target. The existence of an additional shock wave from the surface indicates that part of the laser energy can go through the breakdown zone to reach the target surface [7]. The leaking laser energy is quite small and could not induce the ablation on the bare target. However, for the coated target, the absorptivity is enhanced so that the leaking energy can induce a detectable effect on the target surface.

It has been pointed out that covering the target surface with sacrificial coating enhanced the pressure by impedance-mismatch effects, in which the peak stress was increased when

shock waves propagated from the coating to the substrate target [3]. However, due to the good match in acoustic impedances of the two materials in our experiment, we rule out the possibility that the observed stress enhancement was due to impedance mismatch. At laser intensities below 1 GW/cm², some enhancement in the amplitude of laser - induced stress was observed if materials with high absorptivity, low thermal conductivity, and low heat of vaporization were used as sacrificial coating [5]. At laser power densities in the GW/cm² range, it has been believed that the shock process is controlled by properties of the ionized plasma that is created on the target surface rather than by the properties of the target materials themselves and the absorptivity of materials should not affect the energy absorption. However, our results proved that even at laser intensities of 10 GW/cm² in our experiments, the absorptivity of materials still can cause a dominant effect on the energy absorption at the target surface. To explain the effect of absorptive coating on laser - energy absorption at high energy density, knowledge of the plasma temperature and densities of ionized particles is vital. We are currently unable to measure these properties, thus a detail discussion on to the absorptivity of laser-induced plasma in ablations with bare targets and coated targets has yet to be available and will be the topic of the future research. However, the results presented in this paper have confirmed that the use of an absorptive coating can enhance the shock process by positively affecting the absorption of laser energy by plasma, even at power intensities in the GW/cm² range.

4. Conclusion

The effects of an absorptive coating on the dynamics of laser induced ablation in liquid

confining regime have been investigated. We showed visually that a coating with high absorptivity enhances the coupling of laser energy on the target surface, thus inducing a stronger stress inside the solid target. This absorptivity enhancement effect is dominant, even at the laser intensities in the GW/cm² range.

Acknowledgment

The results presented in this paper were based on the experiments performed at Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology, Japan. I would like to express the great appreciation to Prof. Yoshiro Ito and Dr. Tanabe - Yamagishi Rie for their valuable support and advice during the experiment.

References

- [1] C.S. Montross, V. Florea, M. V. Swain, The influence of coatings on subsurface mechanical properties of laser peened 2011-T3 aluminum, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1801–1807. doi:10.1023/A:1017537011772.
- [2] Y. Sano, Laser Peening without Coating as a Surface Enhancement Technology, *J. Laser Micro/Nanoengineering.* 1 (2006) 161–166. doi:10.2961/jlmn.2006.03.0002.
- [3] R.F. P. Peyre, Laser-shock processing of aluminium-coated 55C1 steel in water-confinement regime, characterization and application to high-cycle fatigue behaviour, *J. Mater. Sci.* 3 (1998) 1421–1429. doi:10.1023/A:1004331205389.
- [4] J.A. Fox, Effect of water and paint coatings on laser-irradiated targets, *Appl. Phys. Lett.* 24 (1974) 461–464. doi:10.1063/1.1655012.
- [5] B.P. Fairand, A.H. Clauer, Laser generation of high-amplitude stress waves in materials, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 1497–1502. doi:10.1063/1.326137.
- [6] T.T.P. Nguyen, R. Tanabe, Y. Ito, Laser-induced shock process in under-liquid regime studied by time-resolved photoelasticity imaging technique, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 124103. doi:10.1063/1.4798532.
- [7] T.T.P. Nguyen, R. Tanabe, Y. Ito, Influences of Focusing Conditions on Dynamics of Laser Ablation at a Solid–Liquid Interface, *Appl. Phys. Express.* 6 (2013) 122701. doi:10.7567/APEX.6.122701.

Transmutation of minor actinides in a prototype 600 MWt SFR

Chuyển hóa minor actinide trong lò phản ứng SFR công suất 600 MWt

Hoai-Nam Tran^{a,*}, Yasuyoshi Kato^b, Van-Khanh Hoang^c, Minh-Tuan Hoang^a,
Van-Chung Cao^d, Phi-Hung Hoang^e

Trần Hoài Nam^{a,*}, Yasuyoshi Kato^b, Hoàng Văn Khánh^c, Hoàng Sỹ Minh Tuấn^a, Cao Văn Chung^d,
Hoàng Thanh Phi Hùng^e

^a*Institute of Fundamental and Applied Science, Duy Tan University, Ho Chi Minh city, Vietnam*
Viện Nghiên cứu Khoa học cơ bản và ứng dụng, Đại học Duy Tân, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

^b*Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan*
Học viện Công nghệ Tokyo, Tokyo, Nhật Bản

^c*Institute for Nuclear Science and Technology, VINATOM, Hanoi, Vietnam*
Viện Khoa học và Kỹ thuật hạt nhân, VINATOM, Hà Nội, Việt Nam

^d*Research and Development Center for Radiation Technology, VINATOM, Ho Chi Minh city, Vietnam*
Trung tâm Nghiên cứu và triển khai công nghệ bức xạ, VINATOM, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

^e*Nuclear Training Center, VINATOM, Hanoi, Vietnam*
Trung tâm Đào tạo, VINATOM, Hà Nội, Việt Nam

(Ngày nhận bài: 19/9/2018, ngày phản biện xong: 05/10/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Abstract

Transmutation of minor actinides (MAs) in a sodium - cooled fast reactor (SFR) with a thermal output of 600 MWt has been investigated for simultaneously attaining low burnup reactivity swing and reducing long - lived radioactive waste. In the SFR, additional content of MAs was loaded uniformly in the fuel regions and optimized to reduce the burnup reactivity swing while maintaining the sodium void reactivity under a design limitation. The burnup reactivity swing of the SFR is reduced to 1.94% $\Delta k/kk'$, when the MA content of 10.0 wt% was selected. The MA transmutation rate of about 52.5 kg/yr is equivalent to the production rate in 9 light water reactors (LWRs) of the same electrical output.

Keywords: Minor actinide, reactivity swing, SFR

Tóm tắt

Nghiên cứu khảo sát việc chuyển hóa minor actinides (MAs) trong lò phản ứng neutron nhanh làm mát bằng sodium (SFR) với công suất nhiệt 600 MWt được thực hiện nhằm đạt được đồng thời sự sụt giảm độ phản ứng thấp trong quá trình cháy nhiên liệu và giảm chất thải hạt nhân với thời gian sống dài. Trong lò phản ứng SFR, lượng MAs được thêm vào các vùng nhiên liệu một cách đồng đều và được tối ưu hóa nhằm giảm sự sụt giảm độ phản ứng trong quá trình cháy nhiên liệu và đảm bảo hệ số rỗng sodium thấp hơn giá trị cho phép. Sự sụt giảm độ phản ứng của lò SFR được giảm tới giá trị 1.94% $\Delta k/kk'$, khi lượng MAs được thêm vào nhiên liệu là 10.0 wt%. Tốc độ chuyển hóa MA là 52.5 kg/yr tương ứng với tốc độ sinh MA trong 9 lò phản ứng LWRs với cùng công suất.

Từ khóa: Minor actinide, reactivity swing, SFR

1. Introduction

A light water reactor (LWR) with an electrical output of 1000 MWe and average discharged burnup of 33 GWd/MT produces about 24 kg of minor actinides (MAs) per year. In the total MAs discharged from spent fuel of LWRs, neptunium (Np) constitutes about 50%; americium (Am) is 45% and curium (Cm) constitutes the remainder of about 5%. Minor actinides are disposed of geologically as long - lived radioactive waste (LLRW), whereas Am and Cm contribute to most of the radiotoxic inventory of spent fuel after 250 years storage. Transmutation of MAs means reduction of the LLRW inventory. Fast reactors (FRs) can transmute MAs to short - lived nuclides and minimize higher radioactive products by taking advantage of their hard neutron spectrum. Extensive studies to transmute MAs and fission products have been undertaken [1, 2].

One of the challenges of FRs is a large reactivity swing. Several attempts have been made to deal with the problem of large reactivity swing in previous FR designs. A large number of double entry control rods was used to accommodate the large reactivity swing effectively in case of MIT study on actinide burner [3]. A design of a modular lead - cooled FR was proposed for a small reactivity swing [4]. Minor actinides were used to extend the operation cycle of fast breeder reactor (FBR) cores in references [5]. A comparison of MA transmutation in sodium - cooled and lead - cooled FRs has been carried out [6]. The influence of additional Am on core characteristics was investigated separately from Np and Cm [7], though for nonproliferation resistance it is undesirable to separate those MAs. A feasibility of using Np was investigated for attaining the small reactivity swing and improving the neutronics performances of an S - CO₂ - cooled core [8]. Since the production to capture cross section ratios of most MAs increase significantly at neutron energy greater than 0.1

MeV as shown in Fig. 1, positive reactivity is inserted mostly due to neutron spectral hardening when coolant is voided. The considerable increase of void reactivity is a salient difficulty in using substantial quantities of MAs.

In the present work, we aim at transmuted MAs in a prototype SFR for simultaneously reducing LLRW and attaining low burnup reactivity swing.

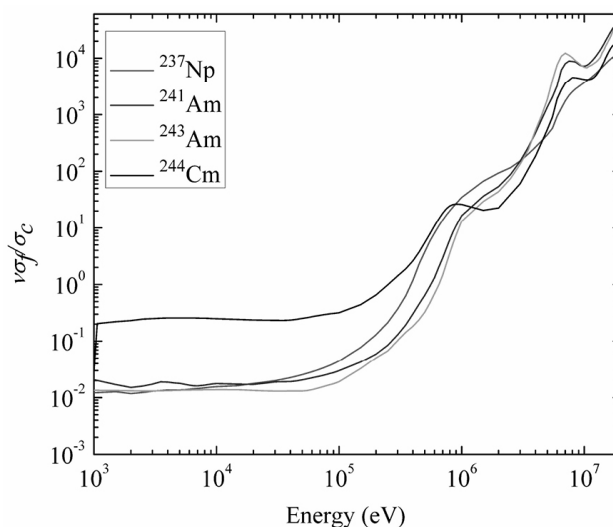


Figure 1. Production per capture cross section ratios of minor actinides in fast neutron energy

2. Core description and calculation model

An SFR core has been designed as a part of indirect CO₂ gas turbine system. The core has the thermal power output of 600 MWt and two plutonium enrichment regions. In the SFR core, three batch loading scheme is used. The fissile plutonium enrichments of the inner and outer fuel regions are 19.9 and 29.8 wt%. The inner and outer fuel regions of the core respectively contain 57 and 42 fuel subassemblies. Minor actinides are loaded uniformly into the fuel of the cores to minimize the burnup reactivity. The core is designed with 10 control rods: seven primary control rods and three back up control rods. Configuration of the SFR core is displayed in Fig. 2.

Burnup calculations were performed using the CITATION code [9] and the JENDL-3.3 library

[10]. A seven energy - group RZ model in the CITATION code was applied to determine optimal MA contents in the cores. Three - dimensional Z-triangular calculations with 35 energy - groups were carried out to obtain core characteristics, e.g. burnup reactivity, control rod worth, etc.

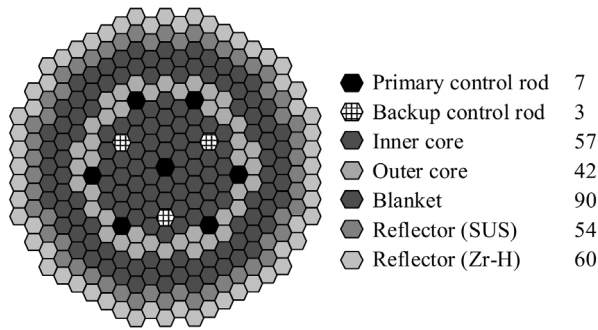


Figure 2. Configuration of the 600 MWt SFR core

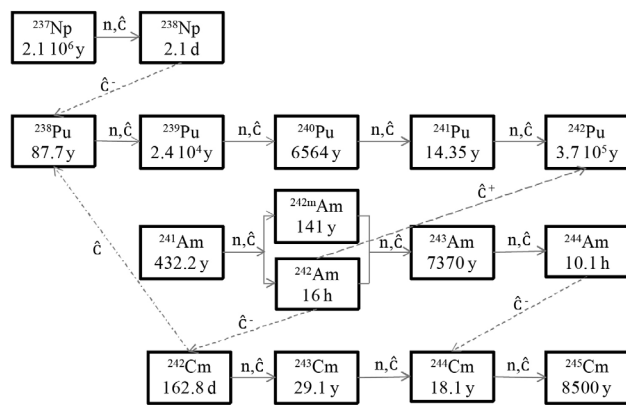


Figure 3. Neutron capture and subsequent decay reactions of minor actinides

3. Results and discussion

3.1. Optimization of MA content

In the SFR core, MAs are loaded uniformly in the fuel with the isotopic compositions presented in Table 1. The addition of MAs is not intended to lengthen the core life - time, but to reduce the burnup reactivity swing. Since substantial quantities of MAs would lead the considerable increase of void reactivity, the void reactivity is used as a constraint to determine the additional MA content in the SFR. A comprehensive approach estimates the void reactivity limitation of liquid metal fast breeder reactor (LMFBR) of about 6 \$ [11]. Therefore, in the present study,

a limitation for void reactivity is taken as 5 \$ to ensure safety when uncertainty is taken into account. The sodium void reactivity was evaluated in case when 100% of sodium in the active core was voided. The MA loading content was limited to 10 wt% to maintain the sodium void reactivity under the design limitation of 5 \$.

Table 1. Isotopic composition of minor actinides

| Nuclide | Compositions (wt%) |
|--------------------|--------------------|
| ²³⁷ Np | 49.14 |
| ²⁴¹ Am | 29.98 |
| ^{242m} Am | 0.08 |
| ²⁴³ Am | 15.50 |
| ²⁴² Cm | 0.0 |
| ²⁴³ Cm | 0.05 |
| ²⁴⁴ Cm | 4.99 |
| ²⁴⁵ Cm | 0.26 |

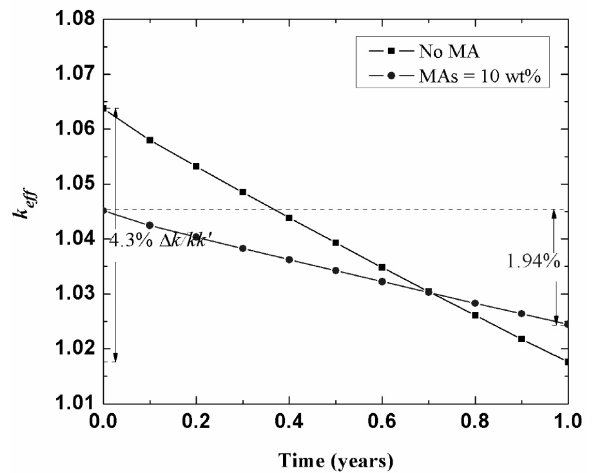


Figure 4. Change of k_{eff} during burnup in the SFR with 10.0 wt% MA loading

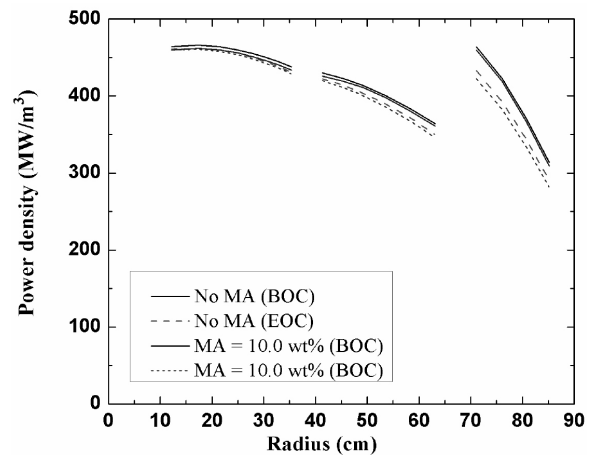


Figure 5. Radial power distribution at the midplane of the SFR core

In the core without MA loading, the burnup reactivity swing is about 4.3% $\Delta k/kk'$. Fig. 4 depicts the change of k_{eff} during burnup of the SFR core with 10 wt% MA loading. The burnup reactivity swing reduces from 4.3% $\Delta k/kk'$ to about 1.94% $\Delta k/kk'$ when MA is loaded by 10 wt%. A lower burnup reactivity swing can be attained if the MA content is increased, however, the sodium void reactivity will increase and exceed the design limitation of 5 \$. The breeding ratios are 1.13 and 1.14 at BOC and EOC, respectively, in the MA loaded core.

3.2. Characteristics of the SFR core

The core is designed with 10 control rods (7 primary rods and 3 backup rods), which are half that of the MONJU core (13 primary rods and 6 backup rods). The control rod worths were assumed with one - rod - stuck condition and evaluated with the highest value, i.e. the rod is inserted totally. In the SFR, the primary and backup control rod worths with one-rod-stuck condition are 4.4% $\Delta k/kk'$ and 2.3% $\Delta k/kk'$, respectively. These values imply the shutdown margins of seven primary control rods and three backup control rods are 0.69% and 0.85% $\Delta k/kk'$, respectively. Moreover, the excess reactivity is reduced so that the core can be kept at a near - critical condition in consideration of the reactivity uncertainty. Primary rods are withdrawn from the core during the operation; reactivity insertion imparted by rod withdrawal is small.

Fissile plutonium enrichment in the inner and outer cores has been determined so that the maximum power density in the inner core at EOC matches that in the outer core at BOC. That is true because that determined plutonium enrichment is known empirically to maximize the core average power density in a two - region core. The radial power distributions at the core midplane at BOC and EOC of the SFR core is portrayed in Fig. 5. Difference of the maximum power density in the inner core and the outer core is a few percent.

When the maximum power densities in the inner and outer core are approximately equal, the power peaking might be lower. Therefore, the coolant efficiency is expected to be increased.

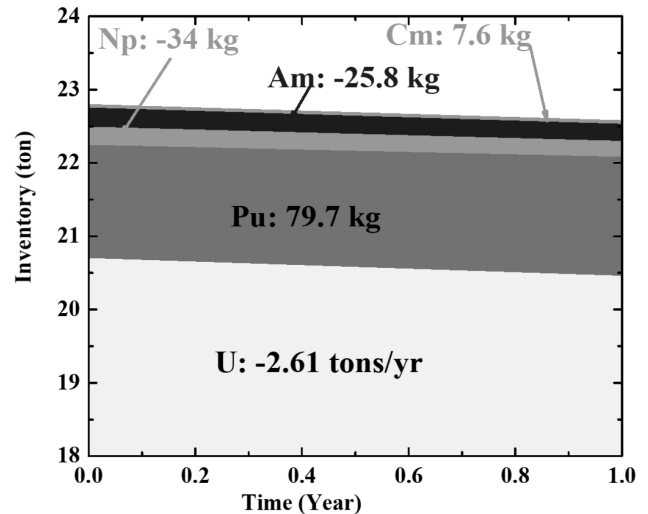


Figure 6. Change of the heavy metal nuclide inventory

The heavy metal inventories in the SFR core at BOC and EOC are presented in Fig. 6. The MA transmutation rate is about 52.2 kg/yr in the SFR core. The MA transmutation rates were evaluated taking into account also new generated MAs from fuel depletion. The transmutation rate of MAs is considerably equivalent to the generation rate in 9 LWRs with the same electrical power of 250 MWe. It is noticed that while the total MA amount decreases, the amount of Cm increasing in the core is about 7.6 kg/yr as shown in Fig. 6.

As illustrated in Fig. 1, some MA nuclides have fission cross sections significantly increasing when the neutron energy becomes greater than about 0.5 MeV. When coolants are voided, the neutron spectra will become harder, and the MA fission rate will increase at above this energy. Moreover, minor actinides are likely to absorb lower energy neutrons, and therefore contributing to the hardening of the neutron spectrum. Therefore, additional MA contents produce a positive void reactivity effect. The positive void reactivity is mainly affected by changes in the neutron spectrum. The other effects on the positive void reactivity come from neutron leakage, coolant

absorption, and self - shielding effect of cross sections. The sodium void reactivity is 4.7 \$ at BOC and 2.3 \$ at EOC when MA is added by 10 wt%. The smaller void reactivity at EOC relative to that at BOC is ascribed to the decrease of MAs from BOC to EOC.

4. Conclusions

Transmutation of MAs in the SFR has been investigated for attaining low burnup reactivity swing and reduction of LLRW. The results show that the burnup reactivity swing of the SFR core reduces to 1.94% $\Delta k/k'$ and the void reactivity remains at 4.7 \$ when 10.0 wt% MAs are loaded. The MA transmutation rate is about 52.2 kg/yr in the SFR, which is equivalent to the MA production rate in 9 LWRs with the same electrical power of 250 MWe. The low burnup reactivity swing results in the minimization of control rod operation and the reduction of the number of required control rods.

Acknowledgements

This work was funded by National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED), Vietnam under grant 103.04-2017.20.

References

- [1] M. Salvatores, A. Zaetta, C. Girad, M. Delpech, I. Slessarev, and J. Tommasi, "Nuclear waste transmutation," *Appl. Radiat. Isot.*, 46, 681–687, 1995.
- [2] M. Salvatores, "Nuclear fuel cycle strategies including partitioning and transmutation," *Nucl. Eng. Des.*, 235, 805–816, 2005.
- [3] P. Hejzlar, J. Buongiorno, P. E. MacDonald, and N. E. Todreas, "Design strategy and constraints for medium-power lead-alloy-cooled actinide burners," *Nucl. Technol.*, 147 (3), 321–343, 2004.
- [4] E. Greenspan, H. Shimada, and K. Wang, "Long-life cores with small burnup reactivity swing," *Proc. ANS. Int. Topl. Mtg. Advances in Reactor Physics and Mathematics and Computation into the Next Millennium (PHYSOR2000)*, May 7-12, 2000.
- [5] M. Yamaoka and T. Wakabayashi, "Study on super - long - life cores loaded with minor actinide fuel," *Nucl. Eng. Des.*, 154, 239-250, 1995.
- [6] K. Tucek, J. Carlsson, D. Vidovic, and H. Wider, "Comparative study of minor actinide transmutation in sodium and lead-cooled fast reactor cores," *Prog. Nucl. Energy* 50, 382–388, 2008.
- [7] Y. Zhang, J. Wallenius, and A. Fokau, "Transmutation of americium in a medium size sodium cooled fast reactor design," *Ann. Nucl. Energy*, 37, 629–638, 2010.
- [8] H. N. Tran and Y. Kato, "New ^{237}Np burning strategy in a supercritical CO_2 -cooled fast reactor core attaining zero burnup reactivity loss," *Nucl. Sci. Eng.*, 159, 83-93, 2008.
- [9] T. B. Fowler, D. R. Vondy, and G. W. Cunningham, "Nuclear reactor core analysis code CITATION," ORNL-TM-2496, Rev. 2, 1971.
- [10] K. Shibata, et al., "Japanese evaluated nuclear data library version 3 revision-3: JENDL-3.3," *J. Nucl. Sci. Technol.*, 39, 1125, 2002.
- [11] H. Niwa, "A comprehensive approach of reactor safety research aiming at elimination of reactivity in CDA for commercialization of LMFBR," *Prog. Nucl. Energy*, 32, 621–629, 1998.

Phương pháp hiệu chỉnh màu sắc cho nhiều máy ảnh

Color correction method for multi-cameras

Nguyễn Anh Nhật^{a,*}, Nguyễn Lê Mai Duyên^a
Anh-Nhat Nguyen^{a,*}, Mai-Duyen Nguyen Le^a

^aKhoa Điện - Điện tử, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Faculty of Electrical & Electronic Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 21/08/2018, ngày phản biện xong: 31/08/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi đề xuất một phương pháp hiệu chỉnh màu sắc cho một hệ thống gồm nhiều camera. Việc hiệu chỉnh màu sắc cho hệ thống nhiều camera được thực hiện bởi một hệ thống tuyến tính quá định, trong đó việc định hình dải động được kết hợp để đảm bảo độ tương phản cao đối với các ảnh được chụp. Các camera được hiệu chỉnh với các thông số thu được bằng cách giải quyết hệ thống tuyến tính quá định. Đối với hệ thống camera phẳng, chúng tôi sử dụng một bảng kiểm tra màu để tăng độ nhạy màu của máy ảnh. Dựa vào tính tổng quát của công thức hệ thống tuyến tính quá định kết hợp với bảng kiểm tra màu, phương pháp được đề xuất dựa trên kết quả thực nghiệm cho thấy tất cả các camera đạt được sự thống nhất về màu sắc và có độ tương phản cao.

Từ khóa: Hiệu chỉnh màu sắc, hệ thống nhiều camera, độ đồng nhất màu nhiều máy ảnh, dải động

Abstract

In this article, we propose a color correction method for a system consisting of multiple cameras. The color correction for multi-cameras systems is set as an overdetermined linear system. The dynamic range shaping is combined to ensure high contrast for the captured images. The cameras are calibrated with the parameters obtained by solving the linear system. For flat camera systems we use a color checker to increase the color sensitivity of the camera. Given the generality of the linear system formula in conjunction with the color checklist, the proposed method is based on empirical results showing that all cameras achieve color consistency and high contrast.

Keywords: Color calibration, multi-cameras system, inter-camera color consistency, dynamic range

I. Giới thiệu

Các kỹ thuật hiển thị đa khung hình có nhiều ứng dụng khác nhau trong đồ họa máy tính và thị giác máy tính được chú ý trong vài thập kỷ qua [1, 2]. Một số ứng dụng như biểu diễn và hiển thị cảnh 3D, hay là thiết kế giao diện người dùng để chụp toàn cảnh theo thời gian thực được thực hiện bởi một máy ảnh duy nhất từ nhiều góc độ

khác nhau [3, 4], điều này đảm bảo được tính nhất quán về màu sắc giữa các hình ảnh. Tuy nhiên, việc sử dụng một máy ảnh duy nhất gặp rất nhiều những hạn chế về mặt thu thập hình ảnh từ nhiều vị trí khác nhau. Với sự tiến bộ của công nghệ, chúng ta có thể tạo ra các cảm biến hình ảnh và thu được hình ảnh chất lượng và có độ phân giải cao. Đồng thời, chi phí và kích thước của cảm

biên cũng giảm. Điều này đã dẫn đến một sự quan tâm nghiên cứu rộng rãi trong các kỹ thuật thu hình ảnh hoặc videos từ nhiều máy ảnh. Ví dụ, thực tế ảo (Virtualized Reality) [5] và phòng 3D (3D Room) [6] là hai mảng sử dụng nhiều camera có quy mô lớn cho mô hình cảnh động. Nghiên cứu về mảng phân bố trường ánh sáng của đại học MIT (MIT's distributed light field array) [7] bao gồm 64 máy ảnh quay lại đối tượng để hiển thị thời gian thực. Wilburn et al. [8] tại Đại học Stanford cũng xây dựng một mảng ánh sáng với 100 camera cho phép nội suy khung hình, hiệu suất hình ảnh cao và chụp ảnh khẩu độ tổng hợp. Li et al. [9] tại Đại học Tsinghua xây dựng một hệ thống máy ảnh để chụp hình dạng và chuyển động của các đối tượng tùy ý bằng phương pháp âm thanh đa phương tiện đa biến và phương pháp biến dạng thể tích mà không cần sự trợ giúp của các điểm đánh dấu. De Aguiar et al. [10] tại MPI Informatik cũng xây dựng một hệ thống lấy mẫu của tám máy ảnh thừa thớt để chụp lại hình dạng và chuyển động của vật thể 3D.

Hình ảnh chất lượng cao từ nhiều máy ảnh yêu cầu phải nhất quán về màu sắc của máy ảnh. Tuy nhiên, trong các hệ thống nhiều camera, máy ảnh thường có các phản ứng màu không nhất quán, ngay cả khi chúng ở trong cùng một điều kiện chiếu sáng và sử dụng các cài đặt phần cứng giống nhau. Vedula et al. [11] chỉ ra giả thuyết cho phép nội suy khung hình nếu màu sắc của ảnh không phù hợp. Sự không nhất quán này chủ yếu là do sự thay đổi khẩu độ và cấu tạo, nhiễu điện,... Do đó, hiệu chỉnh màu (hoặc quang phổ) là cần thiết để đảm bảo tính nhất quán màu của máy ảnh. Ngoài ra việc thu lại hình ảnh tĩnh và động được thực hiện ở nhiều máy ảnh đặt ở các góc độ khác nhau và chụp cùng một cảnh. Vì nhiều lý do khác nhau nên màu sắc của hình ảnh từ những máy ảnh này không nhất quán. Điều này tác động tiêu cực đến việc sử dụng hình ảnh khi thu được. Để nâng cao trải nghiệm hình ảnh do phương tiện truyền thông cung cấp cho người

dùng được tốt hơn và đảm bảo được chất lượng màu sắc hình ảnh của chế độ đa khung hình, chúng tôi đề xuất một phương pháp hiệu chỉnh màu sắc cho hệ thống nhiều máy ảnh. Hiệu chỉnh màu cho hệ thống nhiều máy ảnh được thiết lập như một hệ thống tuyến tính quá định, trong đó mỗi máy ảnh sẽ cộng tác với máy ảnh khác để hiệu chỉnh. Ở bài báo này, chúng tôi sử dụng hệ thống máy ảnh đồng phẳng kết hợp với bảng kiểm tra màu để tăng tính linh hoạt và thuận tiện cho việc thu hình ảnh của các máy ảnh. Phương pháp được đề xuất được đánh giá trên kết quả thực nghiệm.

Đóng góp của chúng tôi là đề xuất một phương pháp hiệu chỉnh màu sắc cho hệ thống nhiều máy ảnh và được thực hiện thành một hệ thống tuyến tính quá định kết hợp bộ kiểm tra màu để nâng cao tính linh hoạt của máy ảnh. Bằng cách tích hợp phương pháp được đề xuất và bộ kiểm tra màu, chúng tôi thiết lập một khung hiệu chỉnh màu tự động cho hệ thống nhiều máy ảnh và không yêu cầu can thiệp của con người.

II. Phương pháp hiệu chỉnh màu sắc

Trong phần này, chúng tôi xây dựng bài toán hiệu chỉnh màu sắc cho nhiều máy ảnh như một hệ thống tuyến tính quá định trước cho mỗi kênh màu để đạt được độ đồng nhất màu của máy ảnh. Hệ thống tuyến tính bao gồm hai hệ thống con: một là đảm bảo tính đồng nhất về màu sắc của nhiều camera và một là để đạt định hình phạm vi động cao của các hình ảnh được chụp. Giải pháp cho hệ thống tuyến tính là tập hợp các tham số được đưa vào máy ảnh để hiệu chỉnh màu.

A. Đồng nhất màu sắc cho tất cả các máy ảnh

Giả sử chúng ta thu được M điểm tương ứng chung $E = \{e_m\}_{1 \leq m \leq M}$ của tất cả các máy ảnh. Mỗi điểm tương ứng chung e_m được biểu diễn dưới dạng $\{(\gamma_i, P_{\gamma_i}^m)\}_{1 \leq m \leq M}$, trong đó γ_i đại diện cho chỉ số máy ảnh liên quan, $P_{\gamma_i}^m$ là vị trí pixel của e_m trong ảnh γ_i , và N_m là số lượng máy ảnh liên kết trong điểm tương ứng e_m . Với

điểm tương ứng chung cho tất cả các máy ảnh, vấn đề hiệu chỉnh màu sắc được hình thành như một hệ thống tuyến tính quá định bằng cách nhắm vào sự nhất quán về màu sắc của tất cả các điểm tương ứng chung này và phạm vi động cao của hình ảnh. Phản ứng cảm biến của một máy ảnh có thể xấp xỉ bằng mô hình tuyến tính với độ lợi cộng hưởng g và độ lệch bù cộng b [5]. Mục tiêu của hiệu chỉnh màu sắc cho nhiều máy ảnh là tìm ra các thông số thích hợp, tức là g_n và b_n , $n \in \{1, 2, \dots, N\}$ để làm cho các phản ứng màu của tất cả các máy ảnh phải phù hợp. Nếu đáp ứng màu sắc của máy ảnh được hiệu chỉnh là đồng nhất, giá trị màu của điểm tương ứng chung e_m trong tất cả các máy ảnh liên quan sẽ bằng với giá trị trung bình của chúng sau khi hiệu chỉnh. Đối với điểm tương ứng chung e_m mỗi trong máy ảnh liên quan γ_i , ta có:

$$g_{\gamma_k} I_{\gamma_k}^m + b_{\gamma_k} = \frac{\sum_{\gamma_i \in \Gamma_m} (g_{\gamma_i} I_{\gamma_i}^m + b_{\gamma_i})}{N_m} \quad (1)$$

Trong đó, $\Gamma_m = \{\gamma_i\}_{1 \leq m \leq N_m}$ là tập hợp các chỉ số máy ảnh liên quan và $I_{\gamma_i}^m$ làm đại diện cho giá trị màu tại vị trí pixel $P_{\gamma_i}^m$ trong hình ảnh máy ảnh liên kết γ_i . Để tăng cường độ mạnh cho tiếng nhiễu, chúng tôi sử dụng giá trị trung bình của một cửa sổ nhỏ ở giữa là $P_{\gamma_i}^m$ thay vì một giá trị điểm ảnh đơn lẻ. Phương trình (1) được viết lại là:

$$\left(\frac{1}{N_m} - 1\right) (g_{\gamma_k} I_{\gamma_k}^m + b_{\gamma_k}) + \sum_{\substack{\gamma_i \in \Gamma_m \\ \gamma_i \neq \gamma_k}} \left(\frac{I_{\gamma_i}^m}{N_m} g_{\gamma_i} + \frac{1}{N_m} b_{\gamma_i}\right) = 0 \quad (2)$$

Phương trình tuyến tính (2) xây dựng trên yêu cầu nhất quán về màu sắc cho máy ảnh γ_k trong điểm tương ứng toàn cầu e_m . Tương tự như vậy thì các điểm tương đồng của máy ảnh liên quan khác cũng có phương trình tuyến tính tương ứng giữa chúng, tạo thành các phương trình tuyến tính đồng thời được đưa ra trong phương trình (3), trong đó $\alpha_m := 1/N_m - 1$ và $\beta_m := 1/N_m$:

$$\begin{pmatrix} 0 & \dots & \alpha_m I_{\gamma_i}^m & \alpha_m & \dots & \beta_m I_{\gamma_i}^m & \beta_m & \dots & \beta_m I_{\gamma_{N_m}}^m & \beta_m & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & \beta_m I_{\gamma_i}^m & \beta_m & \dots & \alpha_m I_{\gamma_i}^m & \alpha_m & \dots & \alpha_m I_{\gamma_{N_m}}^m & \alpha_m & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & \beta_m I_{\gamma_i}^m & \beta_m & \dots & \beta_m I_{\gamma_i}^m & \beta_m & \dots & \beta_m I_{\gamma_{N_m}}^m & \beta_m & \dots & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} g_1 \\ b_1 \\ g_2 \\ b_2 \\ \vdots \\ g_N \\ b_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Phương trình (3) được biểu thị lại dưới dạng $\mathbf{A}_m \mathbf{x} = \mathbf{0}$. Để hợp nhất tất cả các phương trình của điểm tương ứng chung M, chúng ta được hệ thống tuyến tính sau:

$$(\mathbf{A}_1^T \mathbf{A}_2^T \dots \mathbf{A}_M^T)^T \mathbf{x} = \mathbf{0} \quad (4)$$

Trong đó, số phương trình ($\sum_{m=1}^M N_m$) sẽ lớn hơn đáng kể so với số lượng các ẩn số $2N$, đối với hệ thống nhiều máy ảnh. Do đó, phương trình (4) trở thành hệ thống tuyến tính quá định.

B. Định hình phạm vi động

Mặc dù hệ thống tuyến tính (4) cũng đã đảm bảo được rằng sự nhất quán về màu sắc của tất cả các máy ảnh sử dụng trong hệ thống. Để đảm bảo thêm về phạm vi động của màu sắc thích hợp cho các hình ảnh được chụp, một quy trình tạo phạm vi động của màu sắc được kết hợp vào hệ thống tuyến tính.

Thông thường, trên bộ kiểm tra màu có chứa màu trắng và đen, và các thang màu xám thay đổi dần dần. Nó có nghĩa là các điểm tương ứng chung được phát hiện chứa các mức đen và mức trắng. Để đảm bảo phạm vi động cao, màu sắc của điểm tương ứng chung trong ảnh được liên kết phải có màu của cấp độ màu đen hoặc màu trắng. Cụ thể, giá trị trung bình của các giá trị màu của mỗi điểm tương ứng chung trong tất cả các ảnh của máy ảnh liên quan được tính toán trước khi hiệu chỉnh. Sau đó, các giá trị trung bình cho tất cả các điểm tương ứng chung được sắp xếp theo thứ tự tăng dần. Cuối cùng, ta sẽ chọn tỷ lệ phần trăm đầu tiên và cuối cùng của điểm tương ứng chung đã được sắp xếp trước đó vào mức đen và mức trắng. Như vậy thì các kênh màu từ điểm

tương ứng được chọn đó sẽ được đặt vào l_b và l_w . Giả sử, Λ_b và Λ_w là các mục được lập từ các điểm tương ứng chung chọn làm cấp độ đen và cấp độ trắng. Nếu một điểm tương ứng chung $e_\lambda, \lambda \in \Lambda_b$ được chọn làm cấp độ đen, thì tất cả các máy ảnh liên kết trong e_λ được chọn sẽ xuất ra l_b cho vị trí pixel tương ứng sau khi hiệu chỉnh. Mô tả được ràng buộc bằng công thức dưới đây:

$$\begin{pmatrix} 0 & \dots & I_{\gamma_i}^\lambda & 1 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & I_{\gamma_i}^\lambda & 1 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & I_{\gamma_i}^\lambda & 1 & \dots & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} g_1 \\ b_1 \\ g_2 \\ b_2 \\ \vdots \\ g_N \\ b_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_b \\ \vdots \\ l_b \\ \vdots \\ l_b \end{pmatrix} \quad (5)$$

Biểu thị cho phương trình (5) là $C_\lambda x = l_b$, trong đó l_b là $N_\lambda \times 1$ vector, tất cả các phần tử đều là l_b . Gộp tất cả các phương trình cho các điểm tương ứng chung đã chọn, chúng ta được phương trình mô tả cho mức đen (6a). Tương tự cho phương trình mô tả mức trắng (6b).

$$(C_1^T \dots C_\lambda^T \dots C_{|\Lambda_b|}^T)^T x = l_b \quad (6a)$$

$$(C_1^T \dots C_\lambda^T \dots C_{|\Lambda_w|}^T)^T x = l_w \quad (6b)$$

Trong đó, $|\Lambda_b|$ và $|\Lambda_w|$ là số phần tử trong Λ_b và Λ_w tương ứng. Hệ phương trình tuyến tính (6) khuyến khích các giá trị màu của một số điểm ảnh có liên quan là màu của mức đen hoặc mức trắng. Điều này đảm bảo phạm vi hoạt động thích hợp của máy ảnh, do đó được gọi là định hình dải động. Phương trình biểu thị (4) là $Ax = 0$ và (6) là $Cx = 1$. Kết hợp các yêu cầu về nhất quán màu sắc và định hình phạm vi động ta có được hệ thống tuyến tính sau:

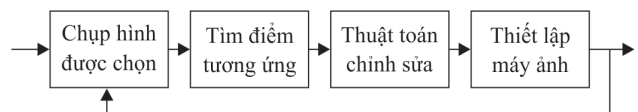
$$\begin{pmatrix} A \\ \omega C \end{pmatrix} x = \begin{pmatrix} 0 \\ \omega l \end{pmatrix} \quad (7)$$

Phương trình (7), $\omega > 0$ được sử dụng để điều chỉnh tầm quan trọng của việc định hình dải

động. Một mặt, việc định hình dải động đảm bảo độ tương phản cao và phạm vi động cao của hình ảnh được chỉnh sửa, mặt khác, từ quan điểm của đại số tuyến tính, định hình dải động cũng áp đặt các ràng buộc cần thiết trên phương trình hệ thống thống nhất (4). Công thức hệ thống tuyến tính áp dụng cho ba kênh màu tương ứng. Hệ thống tuyến tính được xác định trước (7) có thể được giải quyết bằng phương pháp bình phương tối thiểu (least square) [12].

III. Xây dựng và triển khai thuật toán

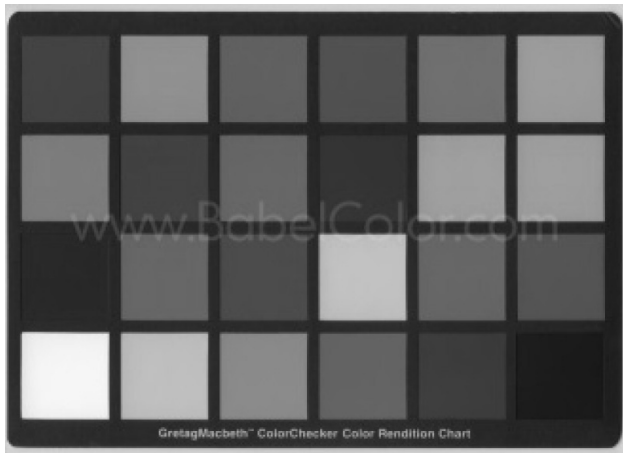
Thông qua phương pháp hiệu chỉnh màu sắc được đề xuất, chúng tôi thiết lập khung chỉnh sửa màu tự động. Hình 1 minh họa quy trình làm việc của khung chỉnh sửa màu của chúng tôi. Đầu tiên, một hệ thống nhiều camera chụp một hình ảnh từ nhiều góc của một tập hợp các mục tiêu. Thứ hai, thiết lập một điểm tương ứng chung từ hình ảnh của mục tiêu. Thứ ba, một hệ thống tuyến tính được quá định được xây dựng và giải quyết để có được một tập hợp các thông số máy ảnh được sử dụng để chỉnh màu. Toàn bộ quá trình được lặp lại cho đến khi hình ảnh từ máy ảnh nhất quán về màu sắc.



Hình 1. Sơ đồ mô tả công việc thực hiện

A. Chụp hình

Chúng tôi sử dụng bản kiểm tra màu GretagMacbeth ColorChecker [13] là một mục tiêu hiệu chỉnh màu bao gồm các tông màu được sắp xếp vào 24 ô vuông (Hình 2). Các tông màu này có các phản xạ quang phổ nhằm mô phỏng những vật thể tự nhiên như da người, hoa, lá... có màu sắc phù hợp với nhiều điều kiện ánh sáng, đặc biệt là khi phát hiện bằng phim ảnh màu, và có tính ổn định theo thời gian được sử dụng rộng rãi để làm mục tiêu chụp hình cho máy ảnh đơn và hệ thống nhiều máy ảnh đồng phẳng.



Hình 2. GretagMacbeth ColorChecker

B. Điểm tương ứng chung

Trong các hệ thống phẳng, bản kiểm tra màu tiêu chuẩn hiển thị cho tất cả các camera và các điểm tương ứng chung có thể được thiết lập theo phương pháp của Joshi với sự trợ giúp của mục tiêu hiệu chỉnh hình học [14, 15]. Nhưng ở đây chúng tôi sử dụng một số phương pháp khác để tìm được điểm tương ứng chung.

Scale - invariant feature transform (SIFT) [16] là một thuật toán để phát hiện và mô tả các đặc trưng cục bộ trong hình ảnh. Các đặc trưng SIFT là bất biến với quy mô hình ảnh và các thay đổi khác của hình ảnh, thay đổi của ánh sáng, nhiễu, và điểm quan sát. Do đó, chúng tôi sử dụng SIFT làm bộ dò tìm tính năng ban đầu. Tuy nhiên phương pháp SIFT có thể xác định một số vị trí điểm đặc trưng sai dẫn đến khi đối chiếu hai hình ảnh có thể điểm đặc trưng này không trùng khớp. Do đó, chúng tôi sử dụng kết hợp thêm thuật toán BestBin - First (BBF) [17] để phát hiện và kết hợp các điểm đặc trưng cho mỗi cặp hình ảnh sao cho vị trí của chúng trùng khớp. Sau khi có được điểm đặc trưng với các vị trí trùng khớp giữa mỗi cặp hình ảnh ta lại xác định chọn điểm đặc trưng nào có tỷ lệ tương quan cao và loại bỏ điểm nào có tỷ lệ tương quan thấp. Ở đây, chúng tôi sử dụng phương pháp xác định Zeromean Normalized Cross Correlation (ZNCC) [18]. Cuối cùng sau khi hoàn thành xong bước này, ta có được điểm đặc trưng tốt nhất và trở thành điểm tương ứng chung.

C. Thuật toán chỉnh sửa màu sắc

Mô tả quá trình thực hiện thuật toán:

Bước 1: Tìm điểm tương ứng chung

For mỗi máy ảnh **to**

Trích xuất các điểm đặc trưng bằng phương pháp SIFT

Xóa các điểm đặc trưng không hợp lệ

Bắt thành cặp các điểm đặc trưng với các máy ảnh liền kề bằng phương pháp BBF

Xóa những điểm đặc trưng nào có tỷ lệ ZNCC thấp

Endfor

Nổi các điểm đặc trưng thành từng cặp và trở thành điểm tương ứng chung.

Bước 2: Tìm các thông số hiệu chỉnh màu sắc bằng cách giải quyết một hệ thống tuyến tính quá định.

For số lần thực hiện **do**

For mỗi kênh màu **do**

Tính trung bình của các giá trị màu của mỗi điểm tương ứng chung trong tất cả các máy ảnh kết hợp.

Sắp xếp các giá trị trung bình này theo thứ tự tăng dần.

Chọn t phần trăm đầu tiên và cuối cùng của giá trị màu đã được sắp xếp để định hình phạm vi động.

Xây dựng hệ thống tuyến tính quá định và giải quyết nó bằng phương pháp bình phương tối thiểu.

Cài đặt thông số đã giải quyết cho tất cả các máy ảnh

Endfor

Chụp lại bộ ảnh mới

Endfor

D. Cấu hình máy ảnh

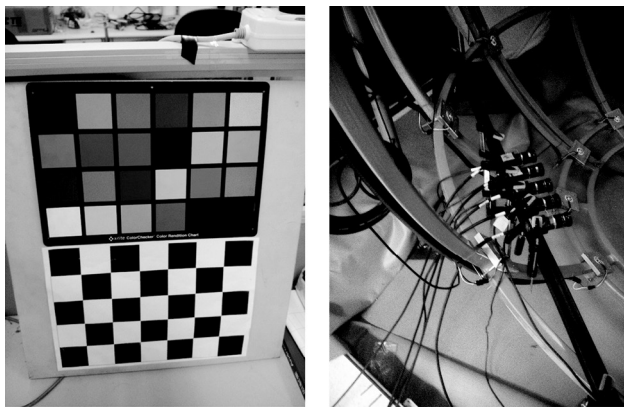
Với các điểm tương ứng chung có được, một hệ thống tuyến tính quá định được xây dựng

cho ba kênh màu. Và giải quyết hệ phương trình tuyến tính đó ta thu được các tham số độ lợi $\{g^R, g^G, g^B\}$ và tham số bù cộng $\{b^R, b^G, b^B\}$ cho tương ứng cả ba kênh màu. Để hiệu chỉnh màu sắc phù hợp cho tất cả các máy ảnh, ta thực hiện cấu hình các máy ảnh với các tham số thu được ở trên.

IV. Kết quả và đánh giá

A. Môi trường thực hiện

Về phần cứng: chúng tôi thiết kế một lồng hình cầu, tại mỗi đường giao nhau của kinh tuyến và vĩ tuyến chúng tôi gắn đèn led công suất cao được điều khiển bằng phần mềm, nhằm mục đích tạo ra ánh sáng phù hợp cho việc thực nghiệm. Sử dụng một hệ thống gồm 5 camera CCD công nghiệp được điều khiển bởi 5 máy tính thông qua IP. Các camera này được đặt trên cùng một mặt phẳng, khoảng cách giữa các camera bằng nhau. Cuối cùng dán bản kiểm tra màu GretagMacbeth ColorChecker trên một tấm cứng như Hình 3.

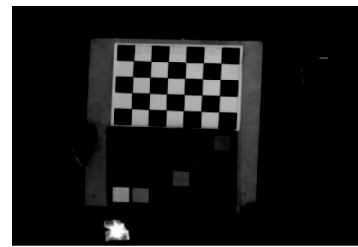


Hình 3. Hệ thống phần cứng thực nghiệm

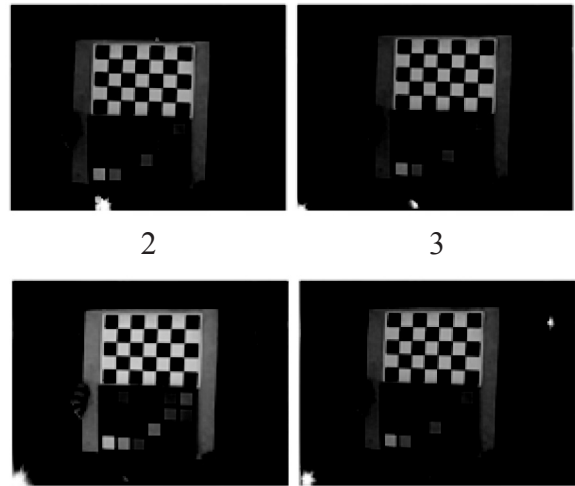
Về phần mềm: chúng tôi sử dụng một số phần mềm liên quan như: phần mềm điều khiển led chiếu sáng, phần mềm điều khiển camera CCD công nghiệp, và Matlab 2016b để thiết kế thuật toán.

B. Kết quả thực nghiệm

Chọn máy ảnh thứ nhất làm máy ảnh tham khảo, và thực hiện chụp đồng thời 5 máy ảnh. Hình ảnh được chụp từ 5 máy ảnh như Hình 4.



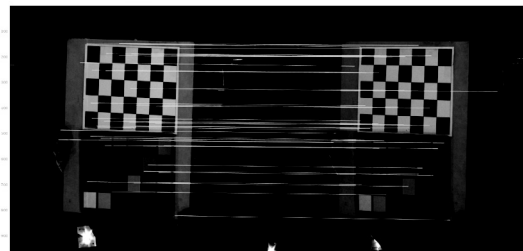
(a) hình ảnh máy ảnh tham khảo 1



(b) hình ảnh máy ảnh 2, 3, 4, 5

Hình 4. Hình ảnh góc của các camera

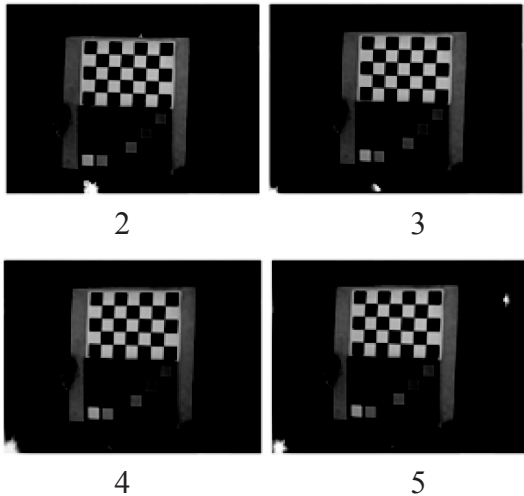
Từ các hình ảnh gốc được chụp trên ta có thể thấy phản ứng màu của 5 máy ảnh không giống nhau. Cụ thể về sự khác biệt đáng kể về độ sáng và độ tương phản. Và để hệ thống 5 máy ảnh này tạo ra một phản ứng về màu sắc và độ tương phản nhất quán ta thực hiện phương pháp đã đề xuất ở trên.



Hình 5. Kết quả trích xuất điểm tương ứng chung

Hình 5 là kết quả của quá trình thực hiện bước một của phương pháp đề xuất, ta có thể thấy các điểm tương ứng chung đã được nối từng cặp từ máy ảnh tham khảo 1 và hình ảnh góc máy ảnh 3. Cuối cùng, khi ta đã có điểm tương ứng chung

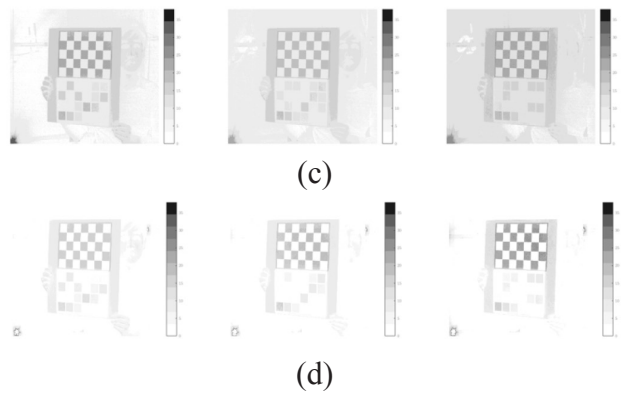
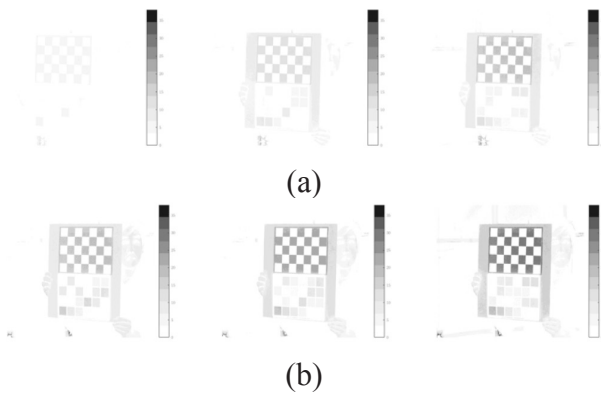
này ta thực hiện bước hai của phương pháp và kết quả được thể hiện ở Hình 6. Kết quả cho ta thấy, hình ảnh đồng nhất về màu sắc và độ tương phản so với hình ảnh trước khi hiệu chỉnh.



Hình 6. Hình ảnh đã được hiệu chỉnh

C. Đánh giá

- Dựa trên kết quả Hình 6 chúng tôi thực hiện tạo một bản đồ nhiệt (Heat map) cho 3 kênh màu RGB như Hình 7 để có thể thấy được sự thay đổi rõ rệt qua quá trình hiệu chỉnh màu sắc.



Hình 7. Bản đồ nhiệt cho 3 kênh màu RGB sau khi hiệu chỉnh. (a) máy ảnh 2, (b) máy ảnh 3, (c) máy ảnh 4, (d) máy ảnh 5

Đánh giá chất lượng hiệu chỉnh màu sắc khi sử dụng thêm bản kiểm tra màu. Chú ý đến bản kiểm tra ta thấy mỗi tông màu đại diện cho một tông bù đắp màu tại vị trí của nó trong không gian màu RGB được xác định bởi giá trị màu khi hiệu chỉnh. Như vậy, màu trong hình ảnh sẽ được kết nối đến một tông màu bù đắp.

Trên sự phân tích định lượng của bản đồ nhiệt không gian màu trắng đại diện cho giá trị trung bình trong không gian màu RGB, các giá trị màu trong hình ảnh camera gần hơn với giá trị trung bình. Điều này khẳng định rằng phương pháp hiệu chỉnh màu cộng tác của chúng tôi có khả năng mạnh mẽ trong việc đảm bảo tính nhất quán màu sắc giữa các máy ảnh và dải động cao.

- Dựa trên độ lợi cộng hưởng $g\{r,g,b\}$ và độ lệch bù cộng $b\{r, g, b\}$. Sau khi giải quyết hệ thống tuyến tính quá định ta được $g\{0.61, 0.49, 0.37\}$ và $b\{93.6, 75.8, 58.4\}$ cần cài đặt cho tất cả camera. Chúng tôi thực hiện quá trình thực nghiệm sau 5 lần lặp.

Bảng 1. Biểu thị giá trị màu của hình ảnh chưa hiệu chỉnh và hình ảnh đã hiệu chỉnh

| Kênh màu | Giá trị màu chuẩn | Camera 1 | | Camera 2 | | Camera 3 | |
|----------|-------------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|
| | | Trước hiệu chỉnh | Sau hiệu chỉnh | Trước hiệu chỉnh | Sau hiệu chỉnh | Trước hiệu chỉnh | Sau hiệu chỉnh |
| R | {176,12,12} | {198.1, 98,9 8} | {176, 12.1,12} | {160,79.2,79.2} | {176,12,12} | {124,65,65} | {176,12,12} |
| G | {12,176,12} | {98,198.1,98} | {12.1,176,12} | {79.2,160,79.2} | {12,176,12} | {65,124,65} | {12,176,12} |
| B | {12,12,176} | {98,98, 198.1} | {12,12,176} | {79.2,79.2,160} | {12,12,176} | {65,65,124} | {12,12,176} |

Bảng 1, ta nhận thấy màu sắc hình ảnh của 3 camera 1, 2, 3 có giá trị kênh màu RGB khác nhau, không đồng nhất về màu sắc. Sau quá trình thực hiện hiệu chỉnh dựa trên phương pháp đề xuất ta thấy, các kênh màu của các camera hội tụ về giá trị màu chuẩn của 3 kênh RGB. Điều này khẳng định thêm rằng phương pháp đề xuất của chúng tôi có tác động mạnh mẽ về hiệu chỉnh đồng nhất về màu sắc của nhiều camera.

V. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một phương pháp hiệu chỉnh màu sắc cho hệ thống nhiều máy ảnh. Vấn đề chỉnh sửa màu sắc được thực hiện bằng cách giải quyết hệ thống tuyến tính quá định và trong đó kết hợp thêm việc định hình dải động để đảm bảo thêm về phạm vi động của màu sắc thích hợp cho các hình ảnh được chụp. Chúng tôi thực hiện chụp hình sử dụng bản kiểm tra màu và thực hiện trích xuất các điểm tương ứng chung để giải quyết bài toán. Phương pháp được thực hiện trên hệ thống máy ảnh thực và hội tụ nhanh chóng trong nhiều lần lặp. Kết quả là hình ảnh đồng nhất về màu sắc giữa các máy ảnh mà còn đảm bảo độ tương phản cao.

Tài liệu tham khảo

- [1] S. Jarusirisawad, H. Saito, "3DTV view generation using uncalibrated pure rotating and zooming cameras," *Signal Processing: Image Communication* Volume 24, Issues 1–2, January 2009, Pages 17–30.
- [2] E. Izquierdo, J.-R. Ohm, "Image-based rendering and 3D modeling: a complete framework," *Signal Processing: Image Communication* Volume 15, Issue 10, August 2000, Pages 817–858.
- [3] Z. Zhu, A.R. Hanson, "Mosaic-based 3D scene representation and rendering," *Signal Processing: Image Communication* Volume 21, Issue 9, October 2006, Pages 739–754.
- [4] P. Baudisch, D. Tan, D. Steedly, E. Rudolph, M. Uyttendaele, C. Pal, R. Szeliski, "An exploration of user interface designs for real-time panoramic photography," *Australian Journal of Information Systems* Volume 13, No 2, May 2006, Pages 151–166.
- [5] P. Rander, P.J. Narayanan, T. Kanade, "Virtualized reality: constructing time-varying virtual worlds from real world events," *IEEE Conference on Visualization*, Phoenix, Arizona, United States, 1997, Pages 277–284.
- [6] T. Kanade, H. Saito, S. Vedula, "The 3D room: digitizing time-varying 3D events by synchronized multiple video streams," *Technical Report, CMU-RI-TR-98-34*, Robotics Institute, CMU, 1998.
- [7] J.C. Yang, M. Everett, C. Buehler, L. McMillan, "A real-time distributed light field camera," *Eurographics Workshop on Rendering*, Pisa, Italy, 2002, Pages 77–85.
- [8] B. Wilburn, N. Joshi, V. Vaish, E.V. Talvala, E. Antunez, A. Barth, A. Adams, M. Horowitz, M. Levoy, "High performance imaging using large camera arrays," *ACM Transactions on Graphics* Volume 24, Issue 3, July 2005, Pages 765–776.
- [9] K. Li, Q. Dai, W. Xu, "Markerless shape and motion capture from multiview video sequences," *IEEE Transactions on Circuits and Systems for Video Technology*, Volume 21, Issue 3, March 2011, Pages 320 – 334.
- [10] E. de Aguiar, C. Stoll, C. Theobalt, N. Ahmed, H.P. Seidel, S. Thrun, "Performance capture from sparse multi-view video," *ACM SIGGRAPH*, Los Angeles, California, 2008, Pages. 1–10.
- [11] S. Vedula, S. Baker, T. Kanade, "Image-based spatio-temporal modeling and view interpolation of dynamic events," *ACM Transactions on Graphics* Volume 24, Issue 2, April 2005, Pages 240–261.
- [12] Steven J. Miller, "The Method of Least Squares," *Mathematics Department*, Brown University, Providence, RI 02912.
- [13] Gretagmacbeth Color Management Solutions <<http://www.gretagmacbeth.com>>.
- [14] N. Joshi, B. Wilburn, V. Vaish, M. Levoy, M. Horowitz, "Automatic color calibration for large camera arrays," *Technical Report, CS2005-0821*, CSE, UCSD, 2005.
- [15] N.S. Joshi, "Color calibration for arrays of inexpensive image sensors," *MS Thesis*, Stanford University, 2004.
- [16] D.G. Lowe, "Distinctive image features from scale-invariant keypoints," *International Journal of Computer Vision* Volume 60, Issue 2, November 2004, Pages 91–110.
- [17] J.S. Beis, D. G. Lowe, "Shape indexing using approximate nearestneighbour search in high-dimensional spaces," *IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, Washington, DC, USA, 1997, pp. 1000–1006.
- [18] Zero Mean Normalized Cross-Correlation, <<https://martin-thoma.com/zero-mean-normalized-cross-correlation/>>.

Kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian ứng dụng trong nghiên cứu quá trình shock gây nên bởi tia laser trong môi trường chất lỏng

Time-resolved photoelasticity imaging technique for studying under-liquid laser-induced shock process

Nguyễn Thị Phương Thảo^{a,*}, Nguyễn Văn Yên^b, Rie Tanabe^c, Yoshiro Ito^c
Phuong-Thanh Nguyen^{a,*}, Van-Yen Nguyen^b, Rie Tanabe^c, Yoshiro Ito^c

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Institute of Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam*

^b*Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng, 93 Nguyễn Lương Bằng, Đà Nẵng, Việt Nam
University of Science and Technology, Da Nang University, 93 Nguyen Luong Bang, Da Nang, Vietnam.*

^c*Khoa Cơ khí, Đại học Công nghệ Nagaoka, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188, Nhật Bản
Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka,
Niigata 940-2188 Japan*

(Ngày nhận bài: 24/08/2018, ngày phản biện xong: 06/09/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Tóm tắt

Dựa trên kỹ thuật quang đàn hồi và kỹ thuật chụp ảnh phân giải thời gian, chúng tôi đã phát triển kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian cho phép quan sát các sóng ứng suất lan truyền trong môi trường chất rắn với độ phân giải thời gian lên đến nano giây. Kỹ thuật này được chúng tôi áp dụng để nghiên cứu quá trình shock xảy ra khi hội tụ một xung laser đơn lên một bề mặt rắn được ngâm trong nước. Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu nguyên lý và hệ thống chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian, đồng thời mô tả hiệu quả của kỹ thuật này khi ứng dụng trong nghiên cứu động học quá trình shock gây nên bởi tia laser trong môi trường chất lỏng.

Từ khóa: Quang đàn hồi, chụp ảnh phân giải thời gian, hiện tượng shock gây nên bởi tia laser

Abstract

Based on photoelasticity technique and time-resolved photography, we have developed a custom -designed time-resolved photoelasticity imaging technique that allows the observation of stress wave propagating in a solid target with the time resolution of nanoseconds. This technique has been used to study the shock process induced when focusing a single laser pulse on a rigid target immersed in water. In this paper, we briefly describe the principle of the technique, the imaging system and the advantages of this technique in studying laser-induced shock process in the liquid-confining regime.

Keywords: Photoelasticity, time-resolved imaging, laser-induced shock process

1. Mở đầu

Khi chúng ta hội tụ một xung laser lên một bề mặt chất rắn, lớp chất rắn bị phá hủy và sinh ra một lớp plasma áp suất cao. Trong quá trình giãn nở, lớp plasma này gây nên sóng shock lan truyền trong môi trường không khí và các sóng ứng suất lan truyền vào bên trong chất rắn [1, 2]. Khi bề mặt vật thể được đặt trong môi trường chất lỏng, ví dụ như nước, lớp chất lỏng hạn chế sự giãn nở của plasma, giúp gia tăng áp suất lên đến nhiều GPa. Áp suất này có thể gây nên những sự thay đổi về cấu trúc vật liệu sâu bên trong bề mặt chất rắn [3 - 5]. Quá trình shock gây nên bởi tia laser trong môi trường chất lỏng được ứng dụng rộng rãi trong các kỹ thuật xử lý bề mặt, kỹ thuật chạm khắc bằng tia laser, đồng thời cũng được ứng dụng trong tổng hợp các phần tử nano, trong y sinh và phẫu thuật [6 - 8]. Hiện tượng shock gây nên bởi tia laser trong môi trường chất lỏng gắn liền với nhiều quá trình động học phức tạp, bao gồm quá trình phá hủy bề mặt vật liệu, quá trình đánh thủng điện môi, quá trình hình thành và giãn nở lớp plasma và quá trình giới hạn sự giãn nở của plasma dưới tác dụng của lớp chất lỏng. Mặc dù thu hút nhiều sự quan tâm và được nghiên cứu rộng rãi trong một vài thập kỷ gần đây, những hiểu biết về các quá trình động học xảy ra trong hiện tượng shock gây nên bởi tia laser và ảnh hưởng của các quá trình đó lên cường độ các sóng ứng suất vẫn còn chưa đầy đủ.

Một trong những khó khăn chính trong việc nghiên cứu hiện tượng shock gây nên bởi tia laser trong môi trường chất lỏng là sự hạn chế của các phương pháp quan sát và đo lường thực nghiệm. Hiện tượng shock gây nên bởi tia laser bao gồm nhiều quá trình động học phức tạp xảy ra trong thời gian rất ngắn, vì vậy việc quan sát và đo lường định lượng gặp nhiều khó khăn. Các phương pháp thực nghiệm để phân tích quá trình shock gây nên bởi tia laser có thể được phân thành hai nhóm chính: các phương pháp đo lường áp suất và các phương pháp quang học.

Những nỗ lực đầu tiên trong việc đo ứng suất sinh ra trong quá trình shock gây nên bởi tia laser được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị đo áp suất dựa trên hiệu ứng áp điện [1, 9]. Khó khăn chính khi sử dụng các thiết bị loại này là chúng rất nhạy với các tín hiệu không mong muốn gây ra do hiện tượng không tương hợp trở kháng khi sóng ứng suất lan truyền qua bề mặt tiếp xúc giữa thiết bị đo lường và bề mặt nghiên cứu. Ngoài ra, việc xây dựng thang đo và loại bỏ nhiễu cũng gặp nhiều khó khăn [10]. Một cách tiếp cận khác để đo lường áp lực gây ra trong hiện tượng shock gây nên bởi tia laser là sử dụng các thiết bị đo lường áp lực không tiếp xúc. Nguyên lý của phương pháp này là tính toán áp lực bằng cách đo vận tốc của một lá nhôm mỏng được gia tốc bởi áp suất shock gây nên bởi tia laser [3, 4]. Phương pháp này được phát triển từ đầu những năm 1970 và được áp dụng khá rộng rãi. Điểm hạn chế của phương pháp này là nó không nhạy với các sóng shock vận tốc thấp. Ngoài ra, hạn chế chung của các phương pháp đo lường áp suất nêu trên là chúng chỉ cho phép đo áp lực và sóng ứng suất lan truyền trong môi trường chất rắn mà không cho phép quan sát các hiện tượng xảy ra trong môi trường chất lỏng, vốn chứa đựng các thông tin quan trọng để xác định các đặc điểm của quá trình shock gây nên bởi tia laser.

Có rất nhiều phương pháp quang học đã được sử dụng để nghiên cứu hiện tượng shock gây nên bởi tia laser, bao gồm kỹ thuật chụp ảnh bóng đen (shadowgraph photography), kỹ thuật đo độ lệch chùm tia (beam deflection), kỹ thuật chụp ảnh toàn ký (holography), kỹ thuật đo giao thoa (interferometry), v.v. [6, 9, 11, 12]. Ưu điểm lớn nhất của các phương pháp quang học là cho phép nghiên cứu các sóng shock một cách trực quan và trực tiếp mà không cần phải thông qua biến đổi thành các tín hiệu điện tử, do vậy có thể loại bỏ các hiện tượng nhiễu vốn rất phổ biến khi sử dụng các thiết bị đo lường điện tử. Ngoài ra phương pháp quang học cho phép nghiên cứu

sóng shock tại một điểm xác định trong toàn bộ khoảng thời gian xảy ra hiện tượng, hoặc cho phép nghiên cứu trên toàn bộ hiện tượng tại một thời điểm xác định. Các phương pháp quang học đã cung cấp một lượng lớn thông tin định tính và cả định lượng về hiện tượng shock gây nên bởi tia laser. Tuy nhiên, hạn chế của các phương pháp quang học truyền thống này là chúng chỉ quan sát được một nửa hiện tượng, tức là chỉ quan sát được các sóng shock lan truyền trong môi trường khí hoặc chất lỏng mà không cung cấp các thông tin về sóng ứng suất lan truyền trong môi trường chất rắn. Việc đánh giá áp lực sinh ra do hiện tượng shock, do vậy, phải được tính toán gián tiếp thông qua vận tốc của sóng shock, sự phát triển của plasma, hoặc áp dụng kèm thêm các thiết bị đo lường áp suất.

Với mục đích tạo nên một phương pháp hiệu quả trong ứng dụng nghiên cứu hiện tượng shock gây nên bởi tia laser trong môi trường chất lỏng, chúng tôi đã phát triển một kỹ thuật quang học mới, kết hợp kỹ thuật quang đàn hồi và phương pháp chụp ảnh phân giải thời gian. Chúng tôi gọi kỹ thuật này là kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian. Điểm đặc biệt của kỹ thuật này là nó cho phép chúng tôi quan sát đồng thời các sóng shock lan truyền trong môi trường chất lỏng và các sóng ứng suất lan truyền trong môi trường chất rắn với độ phân giải thời gian lên đến nano giây. Kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian khắc phục được nhược điểm của các phương pháp quang học truyền thống là chỉ quan sát được một nửa hiện tượng. Ngoài ra nó cho phép đánh giá bán định lượng cường độ của các sóng ứng suất lan truyền trong môi trường chất rắn một cách trực tiếp thông qua ảnh chụp.

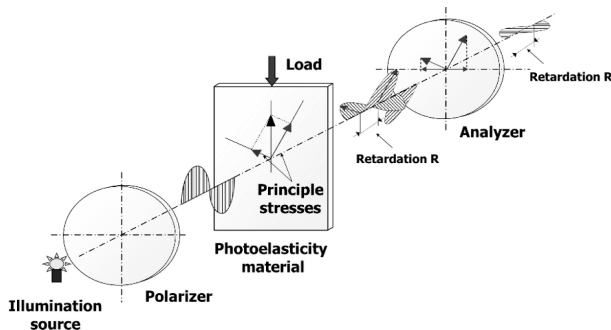
Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu nguyên lý và hệ thống chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian, đồng thời mô tả hiệu quả của kỹ thuật này khi ứng dụng trong nghiên cứu các quá trình động học xảy ra trong hiện tượng shock gây nên bởi tia laser.

2. Tổng quan về kỹ thuật quang đàn hồi

Kỹ thuật quang đàn hồi là một phương pháp thực nghiệm sử dụng vật liệu quang đàn hồi để xác định sự phân bố ứng suất trong lòng vật rắn. Vật liệu quang đàn hồi là vật liệu thể hiện tính lưỡng chiết dưới tác động của ứng suất cơ học. Tính lưỡng chiết là hiện tượng tia sáng bị chia tách thành hai tia có vận tốc truyền khác nhau khi truyền qua các môi trường dị hướng. Một số vật liệu là dị hướng tự nhiên, ví dụ như tinh thể calcite hoặc boron nitride. Tuy nhiên dưới tác động của ứng suất cơ học, một số vật liệu đẳng hướng sẽ trở nên dị hướng và thể hiện các đặc tính giống như tinh thể. Hiện tượng này gọi là tính lưỡng chiết nhân tạo và được quan sát lần đầu bởi David Brewster vào năm 1816 [13].

Khi một tia sáng phân cực đi qua vật liệu quang đàn hồi, tia sáng sẽ bị chia tách thành các thành phần lan truyền theo các hướng ứng suất chính, mỗi thành phần của tia sáng sẽ chịu một chiết suất khác nhau. Điều này dẫn đến trễ pha tương đối giữa các sóng ánh sáng thành phần. Độ trễ pha này phụ thuộc vào trạng thái ứng suất của vật thể. Độ trễ pha giữa các tia sáng thành phần có thể được quan sát thông qua một thiết bị nghiệm phân cực. Thiết bị nghiệm phân cực đơn giản nhất là thiết bị nghiệm phân cực phẳng (plane polariscope). Thiết bị này bao gồm một nguồn sáng và hai kính phân cực. Vật thể cần phân tích sẽ được đặt giữa hai kính phân cực. Đầu tiên, tia sáng phát ra từ nguồn sáng được truyền qua kính phân cực thứ nhất (polarizer) để được biến đổi thành tia sáng phân cực phẳng. Tia sáng phân cực phẳng này khi truyền đến một điểm trên vật thể sẽ bị chia tách thành các thành phần lan truyền theo các phương ứng suất chính tại các điểm đó. Ánh sáng sau đó được truyền qua kính phân cực thứ hai (analyser) để đưa tất cả các thành phần ánh sáng về cùng một mặt phẳng và tạo nên hiện tượng giao thoa ánh sáng có thể quan sát được trên một mặt phẳng chiếu. Các vân giao thoa, một cách gián tiếp, cho chúng ta hình

ảnh về sự phân bố ứng suất trong lòng vật thể (Hình 1).



Hình 1. Sơ đồ thiết bị thí nghiệm phân cực phẳng dùng quan sát vân quang đàn hồi

Khi sử dụng một thiết bị thí nghiệm phân cực phẳng, chúng ta sẽ nhận được cùng lúc hai hệ vân: các đường đẳng khuynh (isoclinic) và các đường đẳng sắc (isochromatic). Các đường đẳng khuynh xuất hiện khi phương của ứng suất trùng với phương phân cực của ánh sáng. Do vậy, đường đẳng khuynh cho ta biết thông tin về phương ứng suất chính của vật thể. Các đường đẳng sắc là tập hợp của các điểm có cùng hiệu số giữa hai ứng suất chính. Nói một cách khác, các đường đẳng sắc nối liền các điểm có cùng ứng suất cắt lớn nhất. Khi sử dụng ánh sáng trắng làm nguồn sáng trong thiết bị thí nghiệm phân cực, các đường đẳng khuynh có màu đen và các đường đẳng sắc có màu sắc khác nhau tùy thuộc vào bậc của vân giao thoa. Khi ánh sáng đơn sắc được dùng làm nguồn sáng, cả hai hệ vân đều có màu đen và có thể gây lờ mờ. Thông thường, các thông tin về ứng suất được thể hiện qua các đường đẳng sắc, và các đường đẳng khuynh là thành phần không mong muốn [13, 14].

Để loại bỏ các đường đẳng khuynh, người ta thêm vào hai bản phần tư sóng (quarter wave plate): bản phần tư sóng thứ nhất để tạo nên tia sáng phân cực tròn trước khi truyền qua vật thể và bản phần tư sóng thứ hai để chuyển tia sáng phân cực tròn trở lại thành tia sáng phân cực phẳng. Đặc tính của các đường đẳng khuynh là phụ thuộc vào hướng phân cực của ánh sáng, do vậy, bằng cách sử dụng ánh sáng phân cực tròn, điều kiện để tạo nên đường đẳng khuynh bị loại

trừ, và khi đó trên mặt phẳng chiếu ta chỉ thu được các đường đẳng sắc chứa thông tin về giá trị ứng suất của vật thể.

Phụ thuộc vào cách sắp đặt các kính phân cực và bản phần tư sóng, chúng ta có thể thu được hình ảnh quang đàn hồi tối hoặc hình ảnh quang đàn hồi sáng. Nếu cả hai cặp kính phân cực và bản phần tư sóng đều cùng được đặt song song hoặc vuông góc, chúng ta nhận được hình ảnh quang đàn hồi là các vân sáng trên nền đen (dark - field photoelasticity). Nếu hai kính phân cực được đặt song song còn hai bản phần tư sóng được đặt vuông góc hay ngược lại, chúng ta thu được hình ảnh các vân đen trên nền trắng (bright - field photoelasticity).

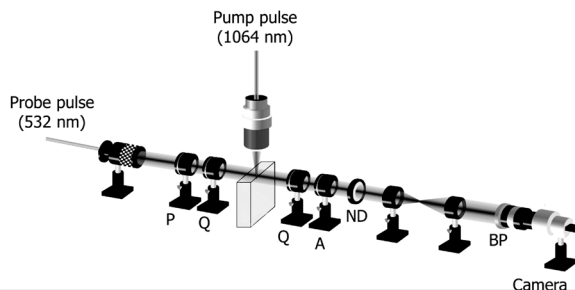
3. Kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian ứng dụng trong nghiên cứu quá trình phá hủy bằng tia laser trong môi trường chất lỏng

Kỹ thuật quang đàn hồi truyền thống được sử dụng để phân tích các trạng thái ứng suất tĩnh của vật thể. Với mục đích ứng dụng kỹ thuật này trong việc nghiên cứu sóng ứng suất sinh ra trong quá trình shock gây nên bởi tia laser, chúng tôi đã phát triển kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian. Trong kỹ thuật chụp ảnh này, chúng tôi sử dụng một thiết bị thí nghiệm phân cực tròn cùng với một hệ thống chụp ảnh phân giải thời gian để quan sát các sóng ứng suất lan truyền trong môi trường chất rắn với độ phân giải thời gian lên đến nano giây.

3.1. Hệ thống chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian

Chúng tôi tạo nên quá trình shock bằng cách hội tụ một xung laser đơn lên bề mặt mẫu. Chúng tôi sử dụng thiết bị Q-switched Nd:YAG laser để phát các xung laser bước sóng 1064 nm, độ dài xung 13 ns. Năng lượng của mỗi xung được điều chỉnh bằng một bộ giảm năng lượng dựa trên nguyên lý phân tách chùm tia phân cực. Mẫu nghiên cứu là các khối epoxy - resin kích thước $25 \times 5.8 \times 20 \text{ mm}^3$, có bề mặt được sơn đen để

tăng cường khả năng hấp thụ tia sáng [15]. Vật mẫu được đặt trong một hộp bằng kính đựng nước cất sao cho bề mặt mẫu chìm dưới mực nước khoảng 5mm.



Hình 2. Hệ thống chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian. (P: kính phân cực (Polarizer), Q: bản phần tư sóng (Quarter wave plate), A: kính phân cực (Analyser), ND: kính lọc sắc xám (Neutral Density Filter), BP: bộ lọc thông dải (Band pass filter))

Để quan sát hình ảnh quang đàn hồi, các phần tử quang học bao gồm hai kính phân cực và hai bản phần tư sóng được sắp xếp tạo thành một thiết bị nghiệm phân cực tròn. Một nguồn laser thứ hai cung cấp xung laser bước sóng 532 nm để chiếu sáng cho camera. Độ sáng của nguồn được điều chỉnh thông qua các kính lọc sắc xám (neutral - density filter). Một bộ lọc thông dải (band pass filter) được đặt ngay trước camera để loại bỏ các tia sáng nhiễu xuất phát từ lớp plasma. Để ghi lại hình ảnh quang đàn hồi, chúng tôi sử dụng một camera ICCD (intensified charged - coupled device). Mỗi khung hình có độ phơi sáng là 6 ns, tương ứng với độ rộng xung laser chiếu sáng (Hình 2).

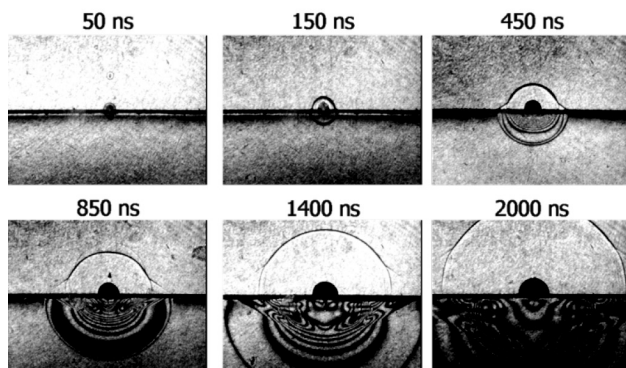
Chúng tôi sử dụng kỹ thuật phân giải thời gian để ghi lại hình ảnh của các sóng sinh ra trong quá trình shock gây nên bởi tia laser. Sau khi xung laser tạo shock (pump pulse) được phát ra, xung chiếu sáng (probe pulse) sẽ được phát với một độ trễ thời gian nhất định so với xung pump và camera được dùng để ghi lại hình ảnh của các sóng shock và sóng ứng suất tại thời điểm xung chiếu sáng được truyền tới vật mẫu. Bằng cách thay đổi độ trễ thời gian giữa hai xung pump và probe, chúng tôi tái hiện lại được hình ảnh lan truyền của các sóng shock và ứng suất trong

khoảng thời gian lên đến mili giây với độ phân giải thời gian đạt đến nano giây.

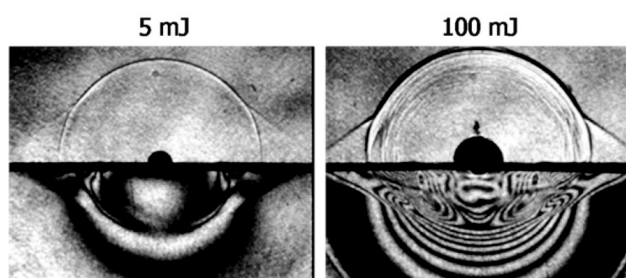
Đối với khoảng thời gian quan sát từ 0 đến 60 ns, chúng tôi sử dụng một nguồn laser duy nhất để phát xung tạo shock (pump pulse) và xung chiếu sáng (probe pulse). Độ trễ thời gian giữa hai xung được điều chỉnh bằng cách truyền xung chiếu sáng qua một hệ thống quang học để kéo dài quang lộ. Đối với khoảng thời gian quan sát từ lớn hơn 100 ns đến một vài milli giây, chúng tôi sử dụng hai thiết bị laser, một để phát xung tạo shock và một để phát xung chiếu sáng. Độ trễ giữa hai xung được điều chỉnh bằng bộ tạo trễ và được giám sát bằng một thiết bị dao động nghiệm với đầu điốt quang điện được đặt tại vật mẫu.

3.2. Ứng dụng trong nghiên cứu quá trình shock gây nên bởi tia laser

Hình 3 trình bày hình ảnh điển hình của hiện tượng shock gây nên bởi tia laser chụp bằng kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian. Hình ảnh này được chụp với độ trễ thời gian từ 0 đến 2000 ns, tức là từ khi xung gây shock được hội tụ lên bề mặt mẫu đến 2000 ns sau khi hiện tượng shock xảy ra. Thí nghiệm được thực hiện với năng lượng xung ở mức 60 mJ. Đường thẳng nằm ngang màu đen là hình ảnh của bề mặt mẫu. Chùm tia laser được hội tụ tại chính giữa bề mặt này. Trong các hình ảnh quang đàn hồi, chúng ta có thể quan sát thấy ba nhóm chính: nhóm các sóng shock lan truyền vào chất lỏng, bóng khí sinh ra trên bề mặt mẫu và nhóm các sóng cơ học lan truyền vào bên trong vật mẫu. Sóng lan truyền nhanh nhất vào trong vật mẫu là sóng dọc (P-wave) lan truyền với tốc độ bằng với vận tốc truyền âm trong vật liệu. Bên trong sóng này, ta quan sát thấy các vân trắng - đen rõ nét. Đây chính là các vân quang đàn hồi tái hiện lại trạng thái ứng suất trong lòng vật thể tại từng thời điểm. Mật độ các vân quang đàn hồi thể hiện một cách định tính cường độ của ứng suất trong lòng vật thể.



Hình 3. Hình ảnh quang đàn hồi của hiện tượng shock gây nên bởi xung laser 60 mJ, quan sát tại các thời điểm khác nhau trong khoảng thời gian từ 0 đến 2000 ns



Hình 4. Hình ảnh quang đàn hồi của hiện tượng shock gây nên bởi xung laser 5 mJ và xung laser 100 mJ, quan sát tại thời điểm 1500 ns

Hình 4 so sánh hình ảnh quang đàn hồi chụp tại cùng một độ trễ thời gian là 1500 ns, nhưng năng lượng xung thay đổi từ 5 mJ lên đến 100 mJ. Ta thấy mật độ các vân quang đàn hồi tăng lên khi năng lượng xung tăng lên. Do vậy, bằng cách quan sát và so sánh mật độ các vân quang đàn hồi trên hình ảnh thu được, chúng ta có thể dễ dàng so sánh định tính cường độ của các sóng ứng suất sinh ra trong quá trình shock gây nên bởi tia laser. Ngoài ra, bằng cách đếm số lượng vân quan sát được, chúng ta có thể đánh giá bán định lượng cường độ của các sóng ứng suất.

Những hình ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian của chúng tôi đã tái hiện hoàn chỉnh hình ảnh của quá trình shock gây nên bởi tia laser trong môi trường chất lỏng. Ưu điểm của kỹ thuật này là chúng tôi có thể quan sát đồng thời các hiện tượng xảy ra trong cả hai miền chất lỏng và chất rắn. Kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian mang ưu điểm của phương pháp quang học, đó là cho phép chúng ta quan

sát trực quan và trực tiếp hiện tượng; đồng thời thể hiện sự vượt trội khi cho phép đánh giá sự lan truyền của tất cả các loại sóng cơ học cùng một lúc. Khả năng ước lượng cường độ của sóng ứng suất thông qua hình ảnh cũng là một ưu điểm lớn vì nó giúp cho việc khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện ban đầu lên cường độ của sóng ứng suất một cách trực quan và nhanh chóng.

3.3. Hạn chế của kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian

Kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian có thể trở thành một công cụ mạnh hơn nếu như giá trị ứng suất thực tế có thể được định lượng. Tuy nhiên hiện tại chúng tôi chưa thể tái hiện được sự phân bố ứng suất thực tế từ những hình ảnh quang đàn hồi.

Trong kỹ thuật quang đàn hồi 2D, sự chênh lệch giữa các ứng suất chính có thể được tính toán từ hệ số quang đàn hồi và bậc của vân quang đàn hồi tại điểm xét. Tuy nhiên trong hiện tượng shock, trạng thái ứng suất là 3D và hình ảnh chúng tôi thu được là ảnh chiếu 2D của trạng thái ứng suất 3D lên một mặt phẳng. Việc tính toán ứng suất thực từ vân quang đàn hồi cho trạng thái ứng suất 3D là rất phức tạp bởi vì trạng thái ứng suất thay đổi liên tục trên đường truyền của ánh sáng. Cho đến thời điểm hiện tại, chưa có phương pháp lý thuyết nào thực sự thành công trong việc tính toán ứng suất 3D từ hình ảnh quang đàn hồi trong trường hợp tổng quát [16]. Bởi vì những khó khăn trên, hiện tại kỹ thuật của chúng tôi chỉ dừng lại ở việc đánh giá định tính hoặc bán định lượng cường độ ứng suất mà chưa thể rút ra được phân bố ứng suất thực tế từ các hình ảnh quang đàn hồi thu được. Trong tương lai, chúng tôi sẽ tiếp cận phương pháp phần tử hữu hạn để mô phỏng hình ảnh quang đàn hồi của các sóng ứng suất. Chúng tôi hy vọng rằng phương pháp mô phỏng sẽ thành công trong việc tính toán xác định định lượng cường độ các sóng ứng suất quan sát được và do vậy, sẽ giúp kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian trở thành một kỹ thuật

thực sự mạnh trong ứng dụng nghiên cứu hiện tượng shock gây nên bởi tia laser.

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã giới thiệu kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian, được chúng tôi phát triển từ kỹ thuật quang đàn hồi truyền thống kết hợp với phương pháp chụp ảnh phân giải thời gian. Kỹ thuật này cho phép quan sát đồng thời các sóng shock trong môi trường chất lỏng và các sóng ứng suất trong môi trường chất rắn với độ phân giải thời gian lên đến nano giây. Với kỹ thuật này, chúng tôi đã tái hiện hoàn chỉnh hình ảnh của một quá trình shock gây nên bởi tia laser. Các nghiên cứu để hoàn thiện kỹ thuật chụp ảnh quang đàn hồi phân giải thời gian cũng như ứng dụng kỹ thuật này trong nghiên cứu sâu thêm hiện tượng shock gây nên bởi tia laser vẫn đang được tiến hành.

Tài liệu tham khảo

- [1] J.A. Fox, Effect of pulse shaping on laser-induced spallation, *Appl. Phys. Lett.* 24 (1974) 340–343. doi:10.1063/1.1655208.
- [2] R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, J. Virmont, Physical study of laser-produced plasma in confined geometry Spectroscopic Studies of a Laser-Produced Plasma in Helium Physical study of laser-produced plasma In confined geometry, *J. Appl. Phys. Rev. Sci. Instrum. Fluids J. Appl. Phys. Am. J. Phys. J. Appl. Phys.* 68 (1990) 775–808. doi:10.1063/1.1658030.
- [3] L. Berthe, R. Fabbro, P. Peyre, E. Bartnicki, Wavelength dependent of laser shock-wave generation in the water-confinement regime, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 7552. doi:10.1063/1.370553.
- [4] L. Berthe, R. Fabbro, P. Peyre, L. TOLLIER, E. Bartnicki, Shock waves from a water-confined laser-generated plasma, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 2826–2832. doi:10.1063/1.366113.
- [5] Y. Sano, Laser Peening without Coating as a Surface Enhancement Technology, *J. Laser Micro/Nanoengineering.* 1 (2006) 161–166. doi:10.2961/jlmn.2006.03.0002.
- [6] A. Nath, A. Khare, Effect of focusing conditions on laser-induced shock waves at titanium-water interface., *Appl. Opt.* 50 (2011) 3275–3281. doi:10.1364/AO.50.003275.
- [7] L. Martí-López, R. Ocaña, E. Piñero, A. Asensio, Laser peening induced shock waves and cavitation bubbles in water studied by optical schlieren visualization, *Phys. Procedia.* 12 (2011) 442–451. doi:10.1016/j.phpro.2011.03.055.
- [8] A. Nath, A. Khare, Size induced structural modifications in copper oxide nanoparticles synthesized via laser ablation in liquids, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 043111. doi:10.1063/1.3626463.
- [9] A. Sasoh, K. Watanabe, Y. Sano, N. Mukai, Behavior of bubbles induced by the interaction of a laser pulse with a metal plate in water, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 80 (2005) 1497–1500. doi:10.1007/s00339-004-3196-7.
- [10] X. Wu, Z. Duan, H. Song, Y. Wei, X. Wang, C. Huang, Shock pressure induced by glass-confined laser shock peening: Experiments, modeling and simulation, *J. Appl. Phys.* 110 (2011). doi:10.1063/1.3633266.
- [11] F. Fama, M.A. Harith, V. Palleschi, A. Salvetti, D.P. Singh, M. Vaselli, et al., Hydrodynamics of laser-produced shock waves in water: Reflection and transmission measurements, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 1660–1665. doi:10.1063/1.347210.
- [12] M.A. Harith, V. Palleschi, A. Salvetti, D.P. Singh, M. Vaselli, G. V. Dreiden, et al., Dynamics of laser-driven shock waves in water, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 5194–5197. doi:10.1063/1.343755.
- [13] H. Aben, C. Guillemet, Photoelasticity of Glass, Springer Berlin Heidelberg, 1993.
- [14] J.F. Orr, J.B. Finlay, Photoelastic stress analysis, in: *Opt. Meas. Methods Biomech.*, Springer US, Boston, MA, 1997: pp. 1–16. doi:10.1007/978-0-585-35228-2_1.
- [15] T.T.P. Nguyen, R. Tanabe, Y. Ito, Effects of an absorptive coating on the dynamics of underwater laser-induced shock process, *Appl. Phys. A.* 116 (2013) 1109–1117. doi:10.1007/s00339-013-8193-2.
- [16] M.L.L. Wijerathne, K. Oguni, M. Hori, Stress field tomography based on 3D photoelasticity, *J. Mech. Phys. Solids.* 56 (2008) 1065–1085. doi:10.1016/J.JMPS.2007.06.004.

Nghiên cứu chế tạo màng Cu_2O trên đế đồng bằng phương pháp oxi hóa nhiệt

Preparation of Cu_2O thin films on copper substrates by thermal oxidation method

Trần Thị Hà^a, Nguyễn Thị Huyền Trang^b, Nguyễn Mạnh Hồng^b, Nguyễn Việt Tuyền^{b,*}, Hồ Khắc Hiếu^c
Thi-Ha Tran^a, Huyen-Trang Nguyen^b, Manh-Hong Nguyen^b, Viet-Tuyen Nguyen^{b,*}, Khắc-Hieu Ho^c

^aKhoa Khoa học Cơ bản, Đại học Mỏ Địa chất, Đức Thắng, Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam
Faculty of Basic Sciences, Hanoi University of Mining and Geology, Duc Thang, Tu Liem, Hanoi, Vietnam

^bKhoa Vật lý, Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam
Faculty of Physics, VNU University of Science - Hanoi, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

^cViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Institute of Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 06/10/2018, ngày phản biện xong: 15/10/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo màng mỏng đồng I oxit (Cu_2O) chất lượng tốt trên đế đồng (Cu) bằng phương pháp oxi hóa nhiệt với nhiều ưu điểm. Ảnh hưởng của thời gian chế tạo và nhiệt độ chế tạo lên sản phẩm đã được khảo sát. Mẫu Cu_2O sau khi chế tạo được nghiên cứu một số tính chất bằng các phương pháp như: phép đo tán xạ Raman, phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Lớp Cu_2O đã chế tạo có tiềm năng trở thành lớp hấp thụ tốt, ứng dụng trong pin năng lượng mặt trời.

Từ khóa: Oxi hóa nhiệt, tán xạ Raman, màng mỏng.

Abstract

In this report, we present results of preparation cuprous oxide (Cu_2O) thin films on Cu substrates by thermal oxidation method with many advantages. The effects of annealing time and temperature on the products were investigated thoroughly. Characteristic of the as-prepared products were studied with measurements such as: Raman scattering, X-ray diffraction, scanning electron microscopy. Cu_2O thin films prepared by thermal oxidation show high potential to apply as high-quality absorber in solar cell.

Keywords: thermal oxidation, Raman scattering, thin film.

Giới thiệu

Đồng I oxit là một chất bán dẫn loại p có độ rộng vùng cấm hẹp (2.1 - 2.3 eV). Nhờ những tính chất đặc biệt của Cu_2O mà nó có tiềm năng lớn và được ứng dụng trong các thiết bị nhiệt, điện, quang như pin mặt trời, cảm biến khí hay

được ứng dụng trong tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS)... Cu_2O có thể được chế tạo bằng rất nhiều cách khác nhau, từ phương pháp đơn giản tới các phương pháp phức tạp như: anot hóa sử dụng khuôn oxit nhôm [1], lắng đọng hơi hóa học [2], phun xạ [3]...

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả chế tạo màng mỏng Cu_2O chất lượng tốt trên đế đồng bằng phương pháp oxi hóa nhiệt. Nguyên liệu thô ban đầu là đồng, được cung cấp nhiệt trong điều kiện dư oxi để quá trình oxi hóa xảy ra. Cu được oxi hóa trong không khí có thể hình thành 2 loại oxit là CuO và Cu_2O . Việc tạo ra oxit nào phụ thuộc vào thời gian, nhiệt độ và lượng oxi trong quá trình oxi hóa. Do đó việc nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số như vậy là hết sức quan trọng để thu được màng Cu_2O tinh khiết. Theo lý thuyết, sự hình thành các lớp oxit trên bề mặt lớp Cu bởi quá trình oxi hóa nhiệt diễn ra theo trình tự: $\text{Cu} \rightarrow (\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}) \rightarrow (\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}) \rightarrow \text{CuO}$ [4].

Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ oxi hóa của chúng tôi cho thấy, mẫu nung ở 300°C trong 1 giờ sẽ cho lớp màng Cu_2O chất lượng tốt trên đế Cu ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$). Vật liệu Cu_2O sau khi chế tạo đã được nghiên cứu bằng nhiều phép đo như: Tán xạ Raman, phép đo phản xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét.

Thực nghiệm

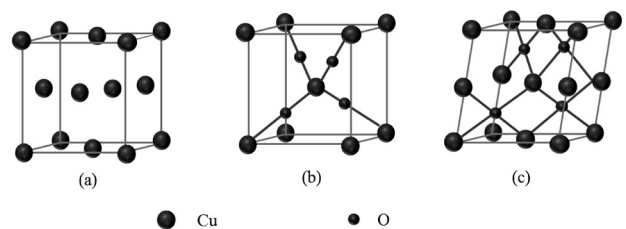
Lá đồng (kích thước $10 \times 10 \times 0,5$ mm) được sử dụng làm đế để chế tạo màng mỏng. Các lá đồng sau khi ép phẳng, được ngâm vào axit HCl loãng trong 20 phút để loại bỏ hết các chất bẩn cũng như lớp oxit tự nhiên trên bề mặt. Đế sau đó được rửa lại với nước cất. Sau khi được làm sạch, các đế Cu được gia nhiệt bằng hotplate để thực hiện quá trình oxi hóa. Để tạo được màng Cu_2O đơn pha, các mẫu được khảo sát với các mốc nhiệt độ và thời gian ủ khác nhau. Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu sự tạo màng oxit Cu_2O tại 3 mốc nhiệt độ 200°C , 250°C , 300°C với các khoảng thời gian lần lượt 30, 90, 150 phút.

Hình thái của các màng Cu_2O được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử Nova Nano SEM 450. Các phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy đo nhiễu xạ Bruker D5005, sử dụng bước sóng $1,54056 \text{ \AA}$ của bức xạ Cu K_α . Hệ đo tán xạ

năng lượng tia X tích hợp trong kính hiển vi điện tử quét SEM JEOL - JSM 5410 được sử dụng để xác định thành phần nguyên tố trong mẫu với giới hạn phát hiện là 1%. Phổ Raman của mẫu được đo trên hệ Labram 800 của hãng Horiba với bước sóng kích thích $632,8 \text{ nm}$. Các điều kiện đo đặc với các mẫu được giữ giống nhau. Công suất chùm laser khi đến bề mặt mẫu đạt vào khoảng 1 mW .

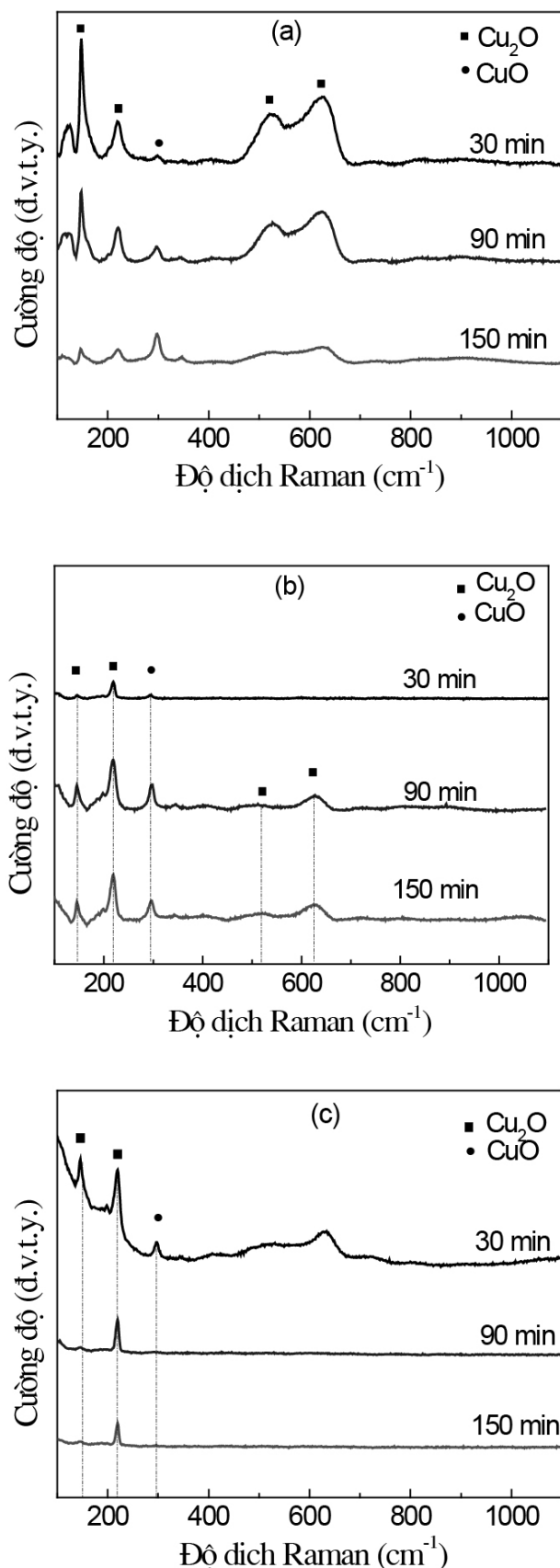
Kết quả và thảo luận

Khi Cu được oxi hóa trong không khí, cả 2 dạng oxit Cu_2O và CuO đều được hình thành. Trong đó, sản phẩm được tạo ra đầu tiên là Cu_2O được hình thành trên bề mặt lớp Cu. CuO được hình thành ở giai đoạn thứ 2 của quá trình oxi hóa. Sự chuyển đổi từ Cu sang Cu_2O được ưu tiên hơn nhiều so với chuyển từ Cu sang CuO. Điều này có thể được giải thích bằng sự tương đồng trong cấu trúc mạng tinh thể (Hình 1), Cu và Cu_2O có cùng cấu trúc lập phương trong khi CuO có cấu trúc đơn tà. Quá trình oxi hóa có thể được hiểu như là quá trình nguyên tử oxi khuếch tán vào ô tinh thể của Cu. Tuy nhiên, quá trình hình thành CuO từ Cu đòi hỏi một sự sắp xếp lại về mặt nguyên tử cũng như ô tinh thể. Do đó, Cu_2O là sản phẩm được hình thành khi oxi hóa Cu trong không khí trong giai đoạn đầu tiên [4]. Tuy nhiên, gần như ngay sau khi lớp Cu_2O được tạo ra thì quá trình oxy hóa tiếp theo cũng có thể xảy ra để tạo ra lớp CuO bên trên.



Hình 1. Cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt Cu (a), cấu trúc lập phương Cu_2O (b), cấu trúc đơn tà CuO (c)

Kết quả Raman (Hình 2) cho thấy sự thay đổi về tín hiệu cũng như cường độ của tín hiệu Raman đối với các mẫu khi chế tạo ở nhiệt độ nung và thời gian khác nhau



Hình 2. Phổ Raman của các mẫu Cu₂O nung ở 200°C (a), 250°C (b) và 300°C (c) trong các khoảng thời gian khác nhau

Khi tăng nhiệt độ từ 200°C lên 300°C, các đỉnh Raman đặc trưng cho Cu₂O và CuO có sự thay đổi về cường độ. Các đỉnh ở 147cm⁻¹, 219 cm⁻¹, 524cm⁻¹ là những đỉnh đặc trưng cho Cu₂O, trong khi đỉnh ở vị trí 298cm⁻¹ đặc trưng cho CuO. Với nhiệt độ nung là 200°C, ta thấy sản phẩm thu được gồm cả Đồng (I) oxit và Đồng (II) oxit. Không những vậy, đỉnh ở số sóng 624cm⁻¹ được cho là đỉnh của hỗn hợp Cu₄O₃ theo công bố của L. Debbichi và đồng nghiệp [5]. Khi nhiệt độ được giữ ở 200°C và thay đổi thời gian oxi hóa từ 30 phút đến 150 phút, ta thấy sự tăng cường mạnh của tín hiệu CuO ở 298 cm⁻¹. Kết quả này phản ánh rằng, khi tăng thời gian xử lý nhiệt thì quá trình phát triển và hình thành CuO dần trở nên chiếm ưu thế hơn so với của Cu₂O.

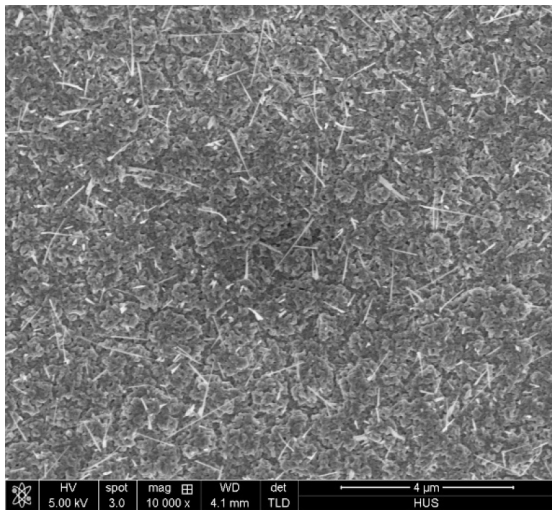
Khi nung ở nhiệt độ 250°C, các nhóm đỉnh đặc trưng của Cu₂O và CuO không có sự thay đổi về vị trí so với khi nung ở 200°C nhưng cường độ có sự khác biệt. Khi thay đổi thời gian nung từ thấp tới cao, đối với nhóm đỉnh của Cu₂O, cường độ đỉnh 147 cm⁻¹ và 524 cm⁻¹ giảm trong khi của đỉnh 218 cm⁻¹ tăng, đỉnh ở 298 cm⁻¹ có cường độ và hình dạng giữ nguyên.

Chỉ có để nung ở 30 phút mới có sự xuất hiện rõ ràng của đỉnh 298cm⁻¹ đặc trưng cho CuO. Khi tăng dần thời gian nung, đỉnh này không xuất hiện và các đỉnh khác trong nhóm đỉnh Cu₂O gần như giảm cường độ và biến mất ngoại trừ đỉnh ở 218cm⁻¹. Điều này cho thấy tại nhiệt độ nung 300°C, tốc độ phát triển tinh thể của Cu₂O lớn hơn nhiều so với của CuO.

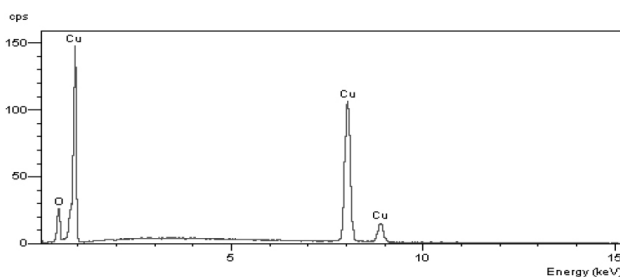
Khi so sánh chung ở 3 mức nhiệt độ, các đỉnh xuất hiện trên phổ Raman cho thấy sự khác biệt cả về cường độ lẫn hình dạng, đặc biệt là các đỉnh 147cm⁻¹ và 218 cm⁻¹ thuộc nhóm đỉnh đặc trưng cho Cu₂O. Các đỉnh này thể hiện chất lượng kết tinh của mẫu. Theo như công bố của Solache - Carranco và cộng sự [6], khi các đỉnh này có cường độ tỉ đối cao và hình dạng đỉnh càng nhọn thì tinh thể Cu₂O có chất lượng kết tinh càng tốt. Ta có thể thấy tại 300°C, đỉnh 218cm⁻¹ cho đỉnh

có cường độ lớn, hẹp và nhọn hơn so với khi nung ở các mức nhiệt độ là 200°C và 250°C.

Ngoài ra, tại 300°C, mẫu chế tạo với thời gian 30 phút cho thấy đỉnh của Cu₂O tuy mạnh nhưng độ bán rộng lớn hơn so với khi nung ở thời gian lâu hơn. Đồng thời, mốc thời gian nung này cũng xuất hiện đỉnh CuO rõ nét. Khi thời gian nung tăng lên 90 phút, chỉ có 1 đỉnh nhọn ở 218 cm⁻¹, khi thời gian nung tăng lên tới 150 phút thì đỉnh này giảm cường độ rõ rệt. Vì thế, mốc thời gian được lựa chọn cho chế tạo Cu₂O bằng phương pháp oxy hóa nhiệt để thu được chất lượng tốt là 90 phút.



(a)



(b)

Hình 3. Ảnh SEM (a) và phổ EDS (b) của mẫu Cu₂O chế tạo với điều kiện nhiệt độ 300°C trong 90 phút

Ảnh SEM (Hình 3(a)) cho thấy bề mặt của mẫu tương đối đồng đều, không có sự xuất hiện của các vết nứt gãy hay lỗ trống. Phổ EDS của các mẫu sau khi được nung chỉ cho những đỉnh rõ ràng của Cu và O, điều đó chứng tỏ rằng các mẫu chế tạo được là sạch, không lẫn tạp chất trong giới hạn phát hiện của phép đo EDS.

Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo được màng mỏng Cu₂O trên đế Cu bằng phương pháp oxy hóa nhiệt. Bằng việc khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nung lên quá trình hình thành lớp oxit, phép đo Raman cho thấy khi nung ở nhiệt độ 300°C trong 90 phút sẽ cho lớp Cu₂O có chất lượng tốt. Phương pháp oxy hóa nhiệt được dùng trong nghiên cứu này là một phương pháp đơn giản, có hiệu quả kinh tế cao để chế tạo lớp màng mỏng Cu₂O trên đế Cu. Lớp màng mỏng Cu₂O chế tạo được có tiềm năng lớn trong chế tạo pin năng lượng mặt trời hay ứng dụng trong quang điện.

Tài liệu tham khảo

- [1] Chihiro Iida, Miyu Sato, Masaharu Nakayama, Atsushi Sanada, “Electrodeposition of Cu₂O Nanopyramids Using an Anodic Aluminum Oxide Template”, International Journal of electrochemical science, 6 (2011) 4730 - 4736.
- [2] Takumi Ikenoue, Shin-ichi Sakamoto, and Yoshitaka Inui, “Fabrication and characterization of Cu₂O, ZnO and ITO thin films toward oxide thin film solar cell by mist chemical vapor deposition method”, Physica Status Solidi C, 14(7-8) (2014) 1237 - 1239.
- [3] Seong Hyun Lee, Sun Jin Yun, and Jung Wook Lim, “The Characteristics of Cu₂O Thin Films Deposited Using RF Magnetron Sputtering Method with Nitrogen Ambient”, ETRI Journal, 35(6) (2013) 1156 - 1159.
- [4] Kunfeng Chen, Shuyan Song and Dongfeng Xue, “Vapor phase crystallization route to oxidized Cu foils in air as anode materials for lithium ion batteries”, Royal Society Chemistry, 15 (2013) 144-151.
- [5] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, and P. Krüger, “Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy”, The Journal of Physical Chemistry, C 116 (2012) , 10232-10237.
- [6] V. S. Levitskii, V. I. Shapovalov, A. E. Komlev, A. V. Zavyalov, V. V. Vitko, A. A. Komlev, and E. S. Shutova, “Raman Spectroscopy of Copper Oxide Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering”, Technical Physics Letters, 41(11) (2015) 1094-1096.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.351.

Phương pháp điều chế giảm điện áp điểm kết nối chung cho bộ biến tần ma trận

A modulation method to reduce common - mode voltage for matrix converters

Nguyễn Hữu Nhân^a, Võ Tuấn^b, Dương Tấn Quốc^b
Huu-Nhan Nguyen^a, Tuan Vo^b, Tan-Quoc Duong^b

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam*
Institute of Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam

^b*Khoa Điện-Điện Tử, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam Việt Nam*
Faculty of Electrical & Electronics Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 06/09/2018, ngày phản biện xong: 07/09/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Tóm tắt

Bài báo này tập trung giảm điện áp điểm kết nối chung cho bộ biến tần ma trận bằng phương pháp không gian vector. Phương pháp đề xuất sử dụng các cặp vector tích cực để thay thế cho vector không. Kết quả mô phỏng chỉ ra rằng phương pháp đề xuất có thể giảm biên độ điện áp điểm kết nối chung 42% so với phương pháp truyền thống. Ngoài ra tỉ số điều chế cực đại không bị ảnh hưởng và vẫn giữ mức ở 0.866 trong phương pháp đề xuất.

Từ khóa: Bộ biến tần ma trận, bộ biến tần ac - ac, phương pháp điều chế vector không gian, điện áp điểm kết nối chung.

Abstract

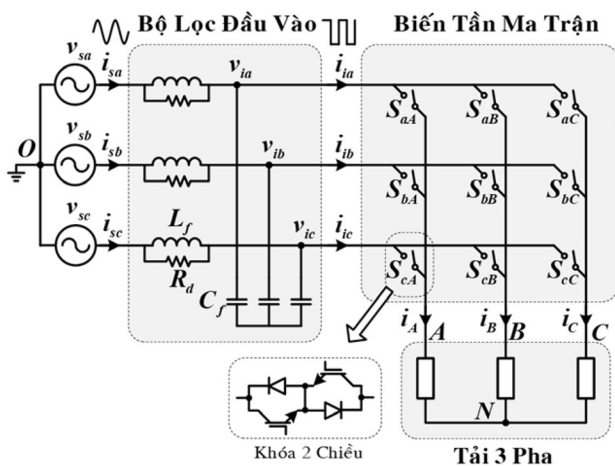
This paper focuses on the common - mode voltage (CMV) reduction of matrix converter controlled by direct space vector modulation (DSVM). The proposed method has been developed by using the suitable couple of active space vectors instead of zero space vectors. Simulation results confirm that the proposed method can mitigate the peak value of the common - mode voltage to 42% compared to the conventional DSVM method. Moreover, the maximum voltage transfer ratio of this method is unaffected and remains 0.866.

Keywords: Matrix converter, ac - ac power converter, space vector modulation method, common - mode voltage.

I. Giới thiệu

Bộ biến tần ma trận là bộ biến đổi tần số trực tiếp từ xoay chiều sang xoay chiều mà không cần qua khâu trung gian một chiều. Bộ biến tần ma trận gồm có 9 khóa hai chiều kết nối đầu ra và đầu vào giúp chuyển đổi công suất trực tiếp theo hai chiều. Ngoài ra còn có một bộ lọc thông thấp LC gắn ở đầu vào để triệt tiêu các hài bậc cao của dòng nguồn. Một bộ biến tần ma trận ba pha có

cấu hình như Hình 1. Trong những năm gần đây, bộ biến tần ma trận nhận được nhiều sự quan tâm nghiên cứu do nó có nhiều ưu điểm như không cần bộ tụ dc - link, dòng đầu vào và đầu ra dạng sin, công suất có thể truyền theo hai chiều và điều khiển được hệ số công suất nguồn [1, 2]. Cùng với các kỹ thuật chuyển mạch an toàn, bộ biến tần ma trận rất đáng tin cậy trong các ứng dụng công nghiệp.



Hình 1. Cấu hình bộ biến tần ma trận 3 pha

Bảng 1. Các trạng thái trong bộ biến tần ma trận

| | Trạng thái | | | Vector điện áp ra | | Vector dòng điện vào | | |
|----------|----------------|---|---|-------------------|--------------|----------------------|------------------|-----------|
| | No | A | B | C | V_o | α_o | I_i | β_i |
| Nhóm I | +1 | a | b | b | $2v_{ab}/3$ | 0 | $2i_A/\sqrt{3}$ | $-\pi/6$ |
| | -1 | b | a | a | $-2v_{ab}/3$ | 0 | $-2i_A/\sqrt{3}$ | $-\pi/6$ |
| | +2 | b | c | c | $2v_{bc}/3$ | 0 | $2i_B/\sqrt{3}$ | $\pi/2$ |
| | -2 | c | b | b | $-2v_{bc}/3$ | 0 | $-2i_B/\sqrt{3}$ | $\pi/2$ |
| | +3 | c | a | a | $2v_{ca}/3$ | 0 | $2i_C/\sqrt{3}$ | $7\pi/6$ |
| | -3 | a | c | c | $-2v_{ca}/3$ | 0 | $-2i_C/\sqrt{3}$ | $7\pi/6$ |
| | +4 | b | a | b | $2v_{ab}/3$ | $2\pi/3$ | $2i_B/\sqrt{3}$ | $-\pi/6$ |
| | -4 | a | b | a | $-2v_{ab}/3$ | $2\pi/3$ | $-2i_B/\sqrt{3}$ | $-\pi/6$ |
| | +5 | c | b | c | $2v_{bc}/3$ | $2\pi/3$ | $2i_C/\sqrt{3}$ | $\pi/2$ |
| | -5 | b | c | b | $-2v_{bc}/3$ | $2\pi/3$ | $-2i_C/\sqrt{3}$ | $\pi/2$ |
| | +6 | a | c | a | $2v_{ca}/3$ | $2\pi/3$ | $2i_A/\sqrt{3}$ | $7\pi/6$ |
| | -6 | c | a | c | $-2v_{ca}/3$ | $2\pi/3$ | $-2i_A/\sqrt{3}$ | $7\pi/6$ |
| Nhóm II | 0 _a | a | a | a | 0 | x | 0 | x |
| | 0 _b | b | b | b | 0 | x | 0 | x |
| | 0 _c | c | c | c | 0 | x | 0 | x |
| Nhóm III | r ₁ | a | b | c | x | x | x | x |
| | r ₂ | a | c | b | x | x | x | x |
| | r ₃ | b | c | a | x | x | x | x |
| | r ₄ | b | a | c | x | x | x | x |
| | r ₅ | c | a | b | x | x | x | x |
| | r ₆ | c | b | a | x | x | x | x |

Ngày nay, có rất nhiều phương pháp điều chế điều khiển bộ biến tần ma trận. Năm 1980, phương pháp đầu tiên được đề xuất bởi Venturini [3]. Năm 1987, Roy và April đã đề xuất phương pháp vô hướng [4]. Năm 1985 - 1986, Ziogas và các đồng sự đã đề xuất ra phương pháp “DC - link ảo” [5, 6]. Trong phương pháp này, bộ biến tần ma trận được mô tả như là một bộ biến tần

hai tầng ảo gồm: một bộ chỉnh lưu ba pha và một bộ nghịch lưu ba pha được kết nối với nhau thông qua một DC - link ảo. Phương pháp này được biết đến như là phương pháp điều chế gián tiếp. Năm 1987, phương pháp sóng mang cho bộ biến tần ma trận lần đầu tiên được trình bày trong [7]. Phương pháp điều chế vector không gian lần đầu tiên được sử dụng để điều khiển bộ biến tần ma trận bởi Huber và các cộng sự vào năm 1989 [8, 9]. So sánh với các phương pháp khác, phương pháp vector không gian có ưu điểm là linh động, có quá trình chuyển đổi công suất dễ hiểu. Bài báo này sẽ tập trung vào phương pháp vector không gian cho bộ biến tần ma trận 3 pha. Điện áp điểm kết nối chung cùng với sự biến thiên lớn tần số lớn gây ra dòng rò trên động cơ và gây hại rất lớn cho các ổ bi và dây quấn động cơ. Theo một khảo sát, các dòng rò trên ổ bi là nguyên nhân gây ra 30% hỏng hóc cho động cơ. Hơn nữa nếu động cơ không được tiếp đất tốt thì dòng rò có thể gây giật điện cho người nếu chạm vào động cơ. Ngoài ra dòng rò còn gây ra các loại nhiễu tiếng ồn cho môi trường và nhiễu điện từ cho các thiết bị xung quanh [10, 11]. Do đó, việc triệt giảm điện áp điểm kết nối chung có ý nghĩa rất quan trọng đối với bộ biến tần ma trận.

Mặc dù có rất nhiều phương pháp nhằm giảm điện áp điểm kết nối chung đã được đề xuất trong quá khứ, tuy nhiên hầu hết chúng đều sử dụng phương pháp vector không gian gián tiếp. Bài báo này đề xuất một phương pháp điều chế vector không gian trực tiếp, bằng cách thay thế các vector không bằng các cặp vector tích cực thích hợp. Ưu điểm của phương pháp này so với phương pháp truyền thống là:

- 1) Giảm điện áp đỉnh điểm kết nối chung 42%;
- 2) Các hài trong điện áp điểm kết nối chung giảm nhiều;
- 3) Giữ được tỉ số điều chế tối đa là 0.866;
- 4) Dễ dàng thực thi bằng phần mềm mà không cần thay đổi bất cứ thành phần phần cứng nào.

II. Phương pháp vector không gian truyền thống

Trong một hệ thống 3 pha cân bằng, các điện áp tức thời nguồn sẽ có dạng như sau:

$$\mathbf{v}_s = \begin{bmatrix} v_{sa} \\ v_{sb} \\ v_{sc} \end{bmatrix} = V_s \begin{bmatrix} \cos(\omega_i t) \\ \cos(\omega_i t - 2\pi/3) \\ \cos(\omega_i t + 2\pi/3) \end{bmatrix} \quad (1)$$

Với V_s và ω_i tương ứng là biên độ và tần số góc của điện áp nguồn.

Với các ký hiệu như Hình 1, các vector không gian của điện áp đầu vào/ra và dòng điện vào/ra sẽ được định nghĩa lần lượt như sau:

$$\bar{v}_i = 2(v_{ia} + v_{ib}e^{j2\pi/3} + v_{ic}e^{j4\pi/3})/3 = V_i e^{j\alpha_i} \quad (2)$$

$$\bar{v}_o = 2(v_A + v_B e^{j2\pi/3} + v_C e^{j4\pi/3})/3 = V_o e^{j\alpha_o} \quad (3)$$

$$\bar{i}_i = 2(i_{ia} + i_{ib}e^{j2\pi/3} + i_{ic}e^{j4\pi/3})/3 = I_i e^{j\beta_i} \quad (4)$$

$$\bar{i}_o = 2(i_A + i_B e^{j2\pi/3} + i_C e^{j4\pi/3})/3 = I_o e^{j\beta_o} \quad (5)$$

VỚI $[v_{ik} (k \in \{a, b, c\}), V_i, \alpha_i]$, $[v_K (K \in \{A, B, C\}), V_o, \alpha_o]$, $[i_{ik} (k \in \{a, b, c\}), I_i, \beta_i]$, và $[i_K (K \in \{A, B, C\}), I_o, \beta_o]$ lần lượt là [tín hiệu 3 pha, độ lớn của vector, pha] của điện áp đầu vào, điện áp đầu ra, dòng điện đầu vào và dòng điện đầu ra.

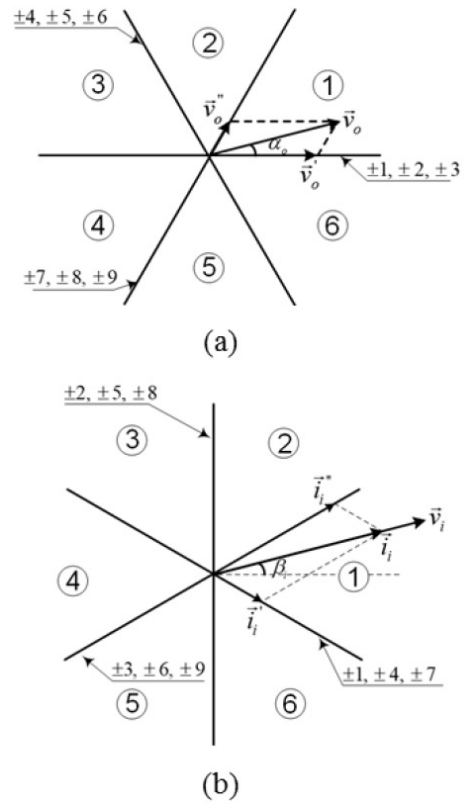
Sau đây, tất cả các vector không gian sẽ được gọi đơn giản là vector.

Có 27 trạng thái thỏa mãn 2 ràng buộc trong bộ biến tần ma trận: i) các đầu vào không được ngắn mạch để tránh quá dòng phía nguồn và ii) các đầu ra không được hở mạch để tránh quá áp phía tải. Các trạng thái này được liệt kê trong Bảng 1 và được phân chia thành 3 nhóm như sau:

- 1) Nhóm I bao gồm 18 vector tích cực với các vector điện áp ra và dòng điện vào có biên góc pha cố định và biên độ thay đổi.
- 2) Nhóm II bao gồm 3 vector không với các vector điện áp ra và dòng điện vào là các vector không.
- 3) Nhóm III bao gồm 6 vector quay với vector điện áp ra và dòng điện vào luôn quay theo thời gian, do đó 6 vector này ít được sử dụng trong phương pháp điều chế.

Phương pháp vector không gian truyền thống

sử dụng 4 vector tích cực của Nhóm I để tổng hợp vector đầu ra với điều kiện hệ số công suất cực đại. Các vector không được sử dụng để hoàn thành một chu kỳ lấy mẫu T_s .



Hình 2. (a) Vector điện áp đầu ra (b) Vector dòng điện đầu vào

Ví dụ, khi cả hai vector \bar{v}_o và \bar{i}_i nằm ở sector 1 ($k_v = 1, k_i = 1$, với k_v và k_i tương ứng là sector điện áp đầu ra và dòng đầu vào) như Hình 2. Vector điện áp đầu ra mong muốn \bar{v}_o có thể được tổng hợp từ 2 vector \bar{v}_o' và \bar{v}_o'' . Vector \bar{v}_o' có thể được tạo ra bằng cách sử dụng hai trong sáu trạng thái $\pm 1, \pm 2, \pm 3$. Tương tự vector \bar{v}_o'' có thể được tạo ra bằng cách sử dụng hai trong sáu trạng thái $\pm 7, \pm 8, \pm 9$. Ngoài ra các trạng thái $\pm 1, \pm 4, \pm 7$ và $\pm 3, \pm 6, \pm 9$ cần phải được sử dụng để tạo ra vector dòng điện vào ở sector 1. Trong các vector đó lựa chọn 4 vector chung có biên độ điện áp lớn nhất để điều khiển bộ biến tần ma trận. Khi vector \bar{i}_i ở sector 1, hai điện áp dây lớn nhất là v_{ab} và v_{ac} . Từ những phân tích này, bốn trạng thái $+1, -3, -7$ và $+9$ được lựa chọn trong trường hợp $k_v = 1, k_i = 1$ để tổng hợp ra vector \bar{v}_o và \bar{i}_i .

Với quy trình tương tự, các trạng thái được lựa chọn để điều khiển bộ biến tần ma trận cho tất cả trường hợp của k_v và k_i được tổng hợp trong Bảng 2.

Bảng 2. Các trạng thái được lựa chọn để điều khiển bộ biến tần ma trận trong phương pháp điều chế vector không gian truyền thống

| | | Sector Dòng Điện Đầu Vào | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|---|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | | | | 6 | | | |
| Sector Điện Áp Đầu Ra | 1 | -7 | +9 | +1 | -3 | +9 | -8 | -3 | +2 | -8 | +7 | +2 | -1 | +7 | -9 | -1 | +3 | -9 | +8 | +3 | -2 | +8 | -7 | -2 | +1 |
| | 2 | +4 | -6 | -7 | +9 | -6 | +5 | +9 | -8 | +5 | -4 | -8 | +7 | -4 | +6 | +7 | -9 | +6 | -5 | -9 | +8 | -5 | +4 | +8 | -7 |
| | 3 | -1 | +3 | +4 | -6 | +3 | -2 | -6 | +5 | -2 | +1 | +5 | -4 | +1 | -3 | -4 | +6 | -3 | +2 | +6 | -5 | +2 | -1 | -5 | +4 |
| | 4 | +7 | -9 | -1 | +3 | -9 | +8 | +3 | -2 | +8 | -7 | -2 | +1 | -7 | +9 | +1 | -3 | +9 | -8 | -3 | +2 | -8 | +7 | +2 | -1 |
| | 5 | -4 | +6 | +7 | -9 | +6 | -5 | -9 | +8 | -5 | +4 | +8 | -7 | +4 | -6 | -7 | +9 | -6 | +5 | +9 | -8 | +5 | -4 | -8 | +7 |
| | 6 | +1 | -3 | -4 | +6 | -3 | +2 | +6 | -5 | +2 | -1 | -5 | +4 | -1 | +3 | +4 | -6 | +3 | -2 | -6 | +5 | -2 | +1 | +5 | -4 |
| Duty cycles | | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 |

Vector \vec{v}_o'' được tổng hợp từ các trạng thái -7 và $+9$ với tỉ số đóng cắt lần lượt là d_1 và d_2 . Khi đó d_1 và d_2 thỏa mãn biểu thức sau:

$$\frac{2}{3}v_{ab}d_1 + \frac{2}{3}v_{ac}d_2 = v_o'' = \frac{2}{\sqrt{3}}V_o \sin \alpha_o \quad (6)$$

Do biên độ của dòng điện đầu vào độc lập với dòng điện đầu ra, do đó:

$$\frac{d_1}{\sin(\pi/6 - \beta_i)} = \frac{d_2}{\sin(\pi/6 + \beta_i)} \quad (7)$$

Từ (6) và (7), tỉ số đóng cắt của trạng thái -7 và $+9$ được xác định như sau:

$$d_1 = \frac{2q \sin \alpha_o \sin(\pi/6 - \tilde{\beta}_i)}{\sqrt{3} \cos \delta_i} \quad (8)$$

$$d_2 = \frac{2q \sin \alpha_o \sin(\pi/6 + \tilde{\beta}_i)}{\sqrt{3} \cos \delta_i} \quad (9)$$

với $q = V_o / V_i$ là tỉ số điều chế, $\delta_i = \alpha_i - \beta_i$ là độ lệch pha dòng điện đầu vào, $\tilde{\alpha}_o$ và $\tilde{\beta}_i$ được định nghĩa như sau:

$$\tilde{\alpha}_o = \alpha_o - (k_v - 1) \times \pi / 3 \quad (10)$$

$$\tilde{\beta}_i = \beta_i - (k_i - 1) \times \pi / 3 \quad (11)$$

Phân tích tương tự ta có thể tính được tỉ số đóng cắt của trạng thái $+1$ và -3 như sau:

$$d_3 = \frac{2q \sin(\pi/3 - \tilde{\alpha}_o) \sin(\pi/6 - \tilde{\beta}_i)}{\sqrt{3} \cos \delta_i} \quad (12)$$

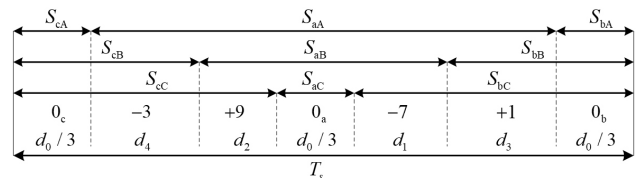
$$d_4 = \frac{2q \sin(\pi/3 - \tilde{\alpha}_o) \sin(\pi/6 + \tilde{\beta}_i)}{\sqrt{3} \cos \delta_i} \quad (13)$$

Trạng thái không (zero state) được sử dụng để hoàn thành chu kỳ lấy mẫu với tỉ số đóng cắt

như sau:

$$d_0 = 1 - \frac{2q \cos(\tilde{\alpha}_o - \pi/6) \cos \tilde{\beta}_i}{\sqrt{3} \cos \delta_i} \quad (14)$$

Thứ tự đóng cắt các khóa trong trường hợp $k_v = 1, k_i = 1$ như Hình 3.



Hình 3. Thứ tự đóng cắt trong trường hợp $k_v = 1, k_i = 1$ trong phương pháp điều chế vector không gian truyền thống

Tất cả tỉ số đóng cắt phải thỏa mãn điều kiện sau:

$$0 \leq d_n \leq 1; \quad n = 0, \dots, 4 \quad (15)$$

Từ đó dẫn đến giới hạn của tỉ số điều chế trong bộ biến tần ma trận như sau:

$$q \leq \frac{\sqrt{3}}{2} \cos \delta_i \quad (16)$$

III. Phân tích điện áp điểm kết nối chung

Trong một hệ thống 3 pha, điện áp điểm kết nối chung (common - mode voltage) được định nghĩa là điện áp giữa điểm trung tính của tải N và điểm trung tính được nối đất của nguồn O như Hình 4. Do đó điện áp điểm kết nối chung được tính như sau:

$$v_{cm} = v_{NO} \quad (17)$$

Dựa vào mạch đầu ra ta có thể thu được các biểu thức sau:

$$v_A - v_{cm} = Ri_A + L(di_A / dt) \quad (18)$$

$$v_B - v_{cm} = Ri_B + L(di_B / dt) \quad (19)$$

$$v_C - v_{cm} = Ri_C + L(di_C / dt) \quad (20)$$

với v_A, v_B và v_C là điện áp đầu ra so với đất, R và L lần lượt là điện trở và độ từ cảm của tải.

Trong hệ thống 3 pha cân bằng, ta có được biểu thức sau:

$$i_A + i_B + i_C = 0. \quad (21)$$

Từ (18) - (21) ta thu được:

$$v_{cm} = \frac{v_A + v_B + v_C}{3}. \quad (22)$$

Từ (22), các giá trị điện áp đỉnh điểm kết nối chung của tất cả các trạng thái trong Bảng 1 được tính như sau:

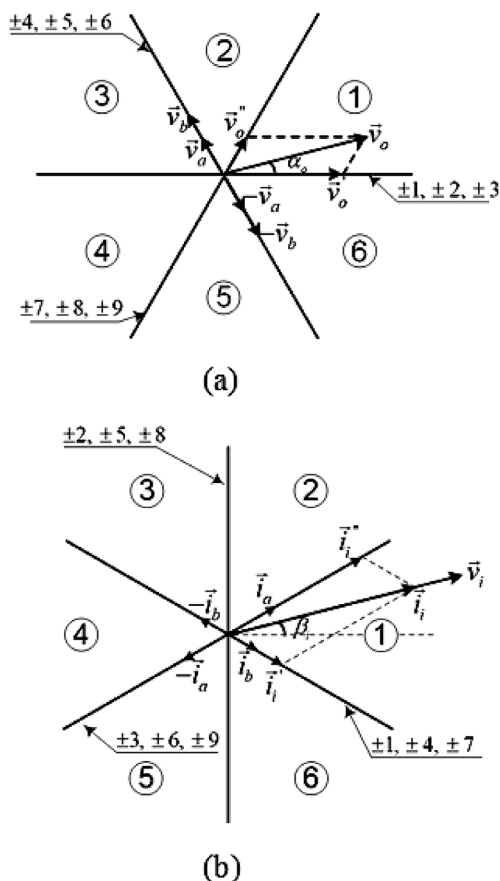
$$V_{cm,peak} = \begin{cases} V_i / \sqrt{3}, & \text{Nhóm I} \\ V_i & \text{, Nhóm II} \\ 0 & \text{, Nhóm III (không sử dụng).} \end{cases} \quad (23)$$

IV. Phương pháp vector không gian đề xuất

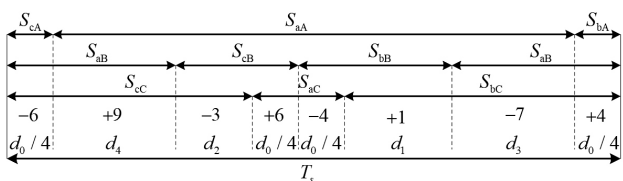
Theo phương trình (20) ta thấy các trạng thái trong Nhóm I (trạng thái tích cực) luôn tạo ra điện áp điểm kết nối chung thấp hơn so với Nhóm II (trạng thái không). Do đó, để giảm điện áp điểm kết nối chung, các vector không sẽ được thay thế bằng các vector tích cực. Thay vào dùng 3 vector không như trong phương pháp truyền thống, phương pháp đề xuất sẽ sử dụng 2 cặp vector tích cực, đó là $\vec{v}_a, -\vec{v}_a, \vec{v}_b$ và $-\vec{v}_b$, để thay thế cho vai trò của vector không như Hình 5. Ví dụ, trường hợp $k_v=1, k_i=1$, các vector tích cực được sử dụng để thay thế vector không là 4 trong 6 trạng thái $\pm 4, \pm 5, \pm 6$. Từ Bảng 2, các vector tích cực để tổng hợp thành vector đầu ra \vec{v}_o là $-7, +9, +1, -3$ có biên độ dựa trên điện áp v_{ab} và v_{ac} . Do đó để giảm dv_{vm} / dt thì các vector $\pm 4, \pm 6$ sẽ được sử dụng vì chúng cũng có biên độ dựa trên điện áp v_{ab} và v_{ac} .

Do đó trong trường hợp $k_v=1, k_i=1$, 8 vector $+6, -6, -7, +9, +1, -3, +4$ và -4 được sử dụng với tỉ số đóng cắt lần lượt là $d_0/4, d_0/4, d_1, d_2, d_3, d_4, d_0/4$ và $d_0/4$ để điều khiển bộ biến tần ma trận. Thứ tự đóng cắt các khóa trong trường hợp này được thể hiện như Hình 6. Các trạng

thái được lựa chọn để điều khiển bộ biến tần ma trận cho tất cả trường hợp của k_v và k_i được tổng hợp trong Bảng 3. Do các tỉ số đóng cắt của các vector không thay đổi nên tỉ số điều chế cực đại vẫn giữ không đổi, là 0.866.



Hình 5. Phương pháp đề xuất sử dụng 2 cặp vector tích cực (a) vector điện áp đầu ra (b) vector dòng đầu vào



Hình 6. Thứ tự đóng cắt trong trường hợp $k_v=1, k_i=1$ trong phương pháp điều chế vector không gian đề xuất

V. Kết quả mô phỏng

Các kết quả mô phỏng được thực hiện trên phần mềm Psim 9.0 cho tải 3 pha R - L cân bằng với các thông số mô phỏng như Bảng 4. Các kết quả mô phỏng ở $f_o = 40 \text{ Hz}, q = 0.5$. Hình 7 và hình 9 lần lượt thể hiện các dạng sóng đầu vào và đầu ra tương ứng với phương pháp

điều chế vector không gian truyền thống và đề xuất. Các kết quả cho thấy rằng chất lượng tín hiệu đầu vào và ra trong phương pháp đề xuất là tương đương với tín hiệu trong phương pháp truyền thống. Hình 8 và 10 lần lượt thể hiện điện áp điểm kết nối chung và phân tích FFT của chúng tương ứng với phương pháp điều chế vector không gian truyền thống và đề xuất. Trong phương pháp truyền thống, điện áp điểm kết nối chung có đỉnh bằng đỉnh của điện áp đầu vào; trong khi ở phương pháp đề xuất, điện áp điểm

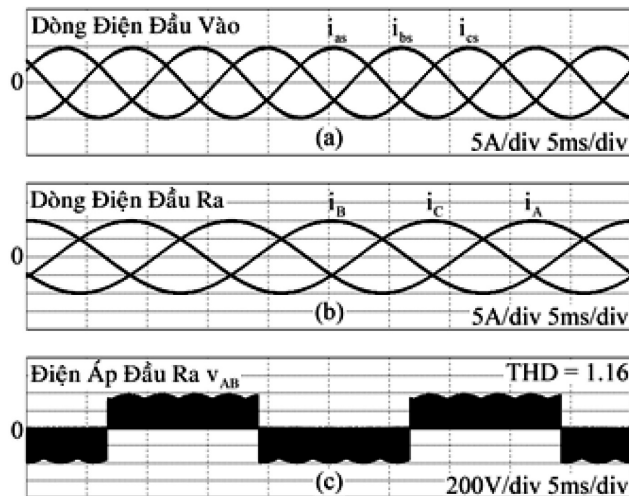
kết nối chung có đỉnh giảm đi $\sqrt{3}$ so với đỉnh của điện áp đầu vào. Do đó phương pháp đề xuất làm giảm 42% đỉnh điện áp điểm kết nối chung so với phương pháp truyền thống. Hình 11 và 12 lần lượt thể hiện tổng độ méo dạng sóng hài (THD - Total Harmonic Distortion) của điện áp dây đầu ra và dòng đầu vào tương ứng với hai phương pháp. Khi tỉ số điều chế thấp, THD trong phương pháp đề xuất cao hơn trong phương pháp truyền thống; khi tỉ số điều chế cao thì hai phương pháp có THD tương đương nhau.

Bảng 3. Các trạng thái được lựa chọn để điều khiển bộ biến tần ma trận trong phương pháp điều chế vector không gian đề xuất

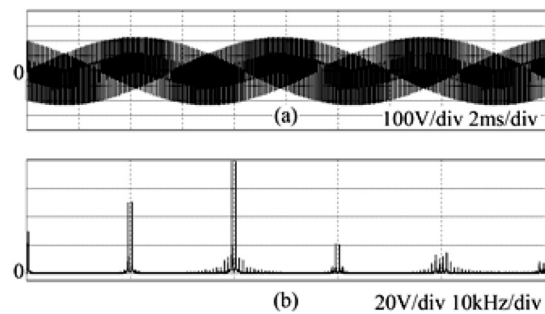
| | | Sector Dòng Điện Đầu Vào | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | | 5 | | | 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sector Điện Áp Đầu Ra | 1 | +6 | -6 | -7 | +9 | +1 | -3 | +4 | -4 | +5 | -5 | +9 | -8 | -3 | +2 | +6 | -6 | +4 | -4 | -8 | +7 | +2 | -1 | +5 | -5 | +6 | -6 | +7 | -9 | -1 | +3 | +4 | -4 | +5 | -5 | -9 | +8 | +3 | -2 | +6 | -6 | +4 | -4 | +8 | -7 | -2 | +1 | +5 | -5 |
| | 2 | +3 | -3 | +4 | -6 | -7 | +9 | +1 | -1 | +2 | -2 | -6 | +5 | +9 | -8 | +3 | -3 | +1 | -1 | +5 | -4 | -8 | +7 | +2 | -2 | +3 | -3 | -4 | +6 | +7 | -9 | +1 | -1 | +2 | -2 | +6 | -5 | -9 | +8 | +3 | -3 | +1 | -1 | -5 | +4 | +8 | -7 | +2 | -2 |
| | 3 | +9 | -9 | -1 | +3 | +4 | -6 | +7 | -7 | +8 | -8 | +3 | -2 | -6 | +5 | +9 | -9 | +7 | -7 | -2 | +1 | +5 | -4 | +8 | -8 | +9 | -9 | +1 | -3 | -4 | +6 | +7 | -7 | +8 | -8 | -3 | +2 | -6 | +5 | +9 | -9 | +7 | -7 | +2 | -1 | -5 | +4 | +8 | -8 |
| | 4 | +6 | -6 | +7 | -9 | -1 | +3 | +4 | -4 | +5 | -5 | -9 | +8 | +3 | -2 | +6 | -6 | +4 | -4 | +8 | -7 | -2 | +1 | +5 | -5 | +6 | -6 | +7 | +9 | +1 | -3 | +4 | -4 | +5 | -5 | +9 | -8 | -3 | +2 | +6 | -6 | +4 | -4 | -8 | +7 | +2 | -1 | +5 | -5 |
| | 5 | +3 | -3 | -4 | +6 | +7 | -9 | +1 | -1 | +2 | -2 | +6 | -5 | -9 | +8 | +3 | -3 | +1 | -1 | -5 | +4 | +8 | -7 | +2 | -2 | +3 | -3 | +4 | -6 | -7 | +9 | +1 | -1 | +2 | -2 | -6 | +5 | +9 | -8 | +3 | -3 | +1 | -1 | +5 | -4 | -8 | +7 | +2 | -2 |
| | 6 | +9 | -9 | +1 | -3 | -4 | +6 | +7 | -7 | +8 | -8 | -3 | +2 | +6 | -5 | +9 | -9 | +7 | -7 | +2 | -1 | -5 | +4 | +8 | -8 | +9 | -9 | -1 | +3 | +4 | -6 | +7 | -7 | +8 | -8 | +3 | -2 | -6 | +5 | +9 | -9 | +7 | -7 | -2 | +1 | +5 | -4 | +8 | -8 |
| Duty cycles | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 | $\frac{d_0}{4}$ | $\frac{d_0}{4}$ | | | | | | | | | |

Bảng 4. Thông số mô phỏng

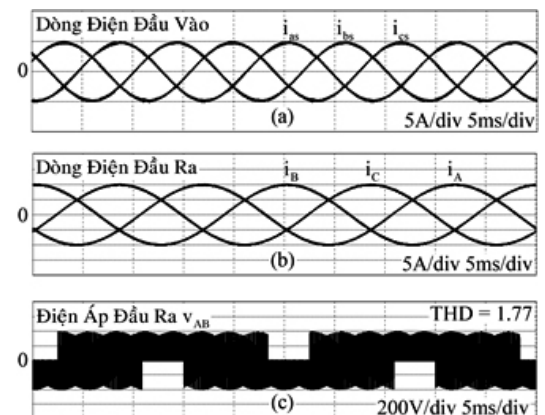
| Điện áp nguồn | Bộ lọc đầu vào | Tải đầu ra |
|----------------------|-------------------------|--------------------|
| $V_s = 220\text{ V}$ | $L_f = 2\text{ mH}$ | $R = 10\ \Omega$ |
| $f_i = 60\text{ Hz}$ | $C_f = 25\ \mu\text{F}$ | $L = 20\text{ mH}$ |
| | $R_d = 30\ \Omega$ | |



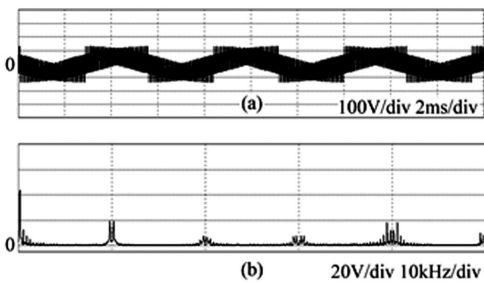
Hình 7. (a) Dòng điện 3 pha đầu vào. (b) Dòng điện 3 pha đầu ra. (c) Điện áp dây đầu ra tại $f_o = 40\text{ Hz}$, $q = 0.5$ với phương pháp vector không gian truyền thống



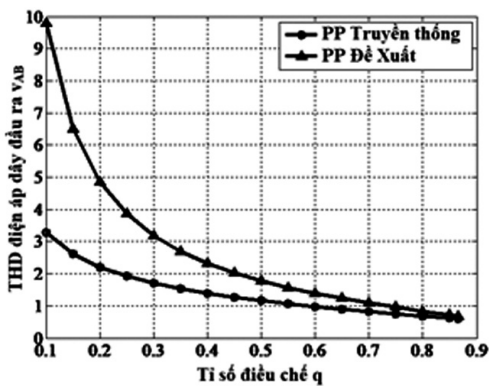
Hình 8. (a) Điện áp điểm kết nối chung và (b) Phân tích FFT của nó tại $f_o = 40\text{ Hz}$, $q = 0.5$ với phương pháp vector không gian truyền thống



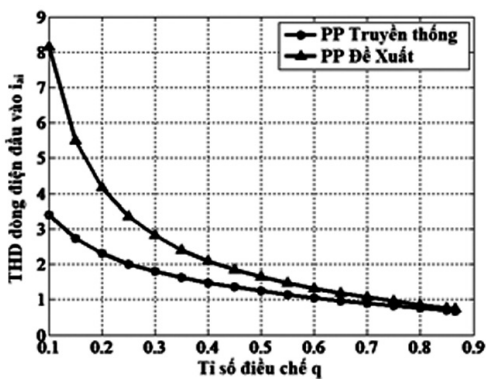
Hình 9. (a) Dòng điện 3 pha đầu vào. (b) Dòng điện 3 pha đầu ra. (c) Điện áp dây đầu ra tại $f_o = 40\text{ Hz}$, $q = 0.5$ với phương pháp vector không gian đề xuất



Hình 10. (a) Điện áp điểm kết nối chung và (b) Phân tích FFT của nó tại $f_o = 40$ Hz, $q = 0.5$ với phương pháp vector không gian đề xuất



Hình 11. So sánh tổng độ méo dạng sóng hài (THD) điện áp dây đầu ra giữa phương pháp truyền thống và phương pháp đề xuất theo tỉ số điều chế



Hình 12. So sánh tổng độ méo dạng sóng hài (THD) dòng điện đầu vào giữa phương pháp truyền thống và phương pháp đề xuất theo tỉ số điều chế

VI. Kết luận

Bài báo này giới thiệu một phương pháp giảm điện áp điểm kết nối chung cho các bộ biến tần ma trận. Phương pháp đề xuất sử dụng 2 cặp điện áp tích cực để thay thế vector không. Phương pháp đề xuất có thể giảm 42% đỉnh điện áp điểm kết nối chung và vẫn giữ tỉ số điều chế cực đại là 0.866. Phương pháp đề xuất có thể dễ dàng thực thi bằng phần mềm mà không cần thay đổi phần cứng. Nhược điểm của phương pháp đề xuất là

cho tổng độ méo dạng sóng hài cao khi tỉ số điều chế thấp. Phương pháp đề xuất được kiểm chứng bằng các kết quả mô phỏng.

Tài liệu tham khảo

- [1] H. N. Nguyen and H. H. Lee, "A modulation scheme for matrix converters with perfect zero common-mode voltage," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 31, no. 8, pp. 5411–5422, Aug. 2016.
- [2] G. Zhang, J. Yang, Y. Sun, M. Su, Q. Zhu, F. Blaabjerg, "A predictive-control-based over-modulation method for conventional MCs," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 33, no. 4, pp. 3631–3643, Apr. 2018.
- [3] M. Venturini, "A new sine wave in, sine wave out, conversion technique eliminates reactive elements," in *Proceedings of Powercon 7*, San Diego, CA, 1980, pp. E3-1-E3-15.
- [4] G. Roy and G.-E. April, "Cycloconverter operation under a new scalar control algorithm," in *Proc. 20th Annu. IEEE Power Electron. Spec. Conf.*, Jun. 1989, vol. 1, pp. 368–375.
- [5] P. D. Ziogas, S. I. Khan, and M. H. Rashid, "Some improved forced commutated cycloconverter structures," *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. IA-21, no. 5, pp. 1242–1253, Sep./Oct. 1985.
- [6] P. D. Ziogas, S. I. Khan, and M. H. Rashid, "Analysis and design of forced commutated cycloconverter structures with improved transfer characteristics," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. IE-33, no. 3, pp. 271–280, Aug. 1986.
- [7] Jose Rodriguez, "High performance dc motor drive using a PWM rectifier with power transistors," in *Proc. Inst. Elect. Eng. B—Elect. Power Appl.*, vol. 134, no. 1, p. 9, Jan. 1987.
- [8] L. Huber and D. Borojevic, "Space vector modulator for forced commutated cycloconverters," in *Proceedings of IEEE Industry Applications Society (IAS) Annual Meeting*, 1989, pp. 871–876.
- [9] L. Huber, D. Borojevic, and N. Burany, "Voltage space vector based PWM control of forced commutated cycloconverters," in *Proceedings of Annual Conference of IEEE Industrial Electronics Society (IECON)*, 1989, pp. 106–111.
- [10] H. N. Nguyen and H. H. Lee, "A DSVN Method for Matrix Converters to Suppress Common-mode Voltage with Reduced Switching Losses," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 31, no. 6, pp. 4020–4030, Jun. 2016.
- [11] H. N. Nguyen and H. H. Lee, "A modulation scheme for matrix converters with perfect zero common-mode voltage," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 31, no. 8, pp. 5411–5422, Aug. 2016.

Tính chất hàm phổ trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử - phonon: Sự hình thành trạng thái điện môi exciton

Spectral properties in the extended Falicov-Kimball model involving the electron-phonon interaction: Excitonic insulator state formation

Đỗ Thị Hồng Hải^{a,b,c}, Phan Văn Nhâm^{d,*}
Hong-Hai Do^{a,b,c}, Van-Nham Phan^{d,*}

^aHọc viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam
Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam

^bViện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam
Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam

^cTrường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 Phố Viên, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Hanoi University of Mining and Geology, 18 Pho Vien, Bac Tu Liem, Hanoi, Vietnam

^dViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 3 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Institute of Research and Development, Duy Tan University, 3 Quang Trung, Da Nang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 5/9/2018, ngày phản biện xong: 26/9/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi áp dụng gần đúng Hartree-Fock cho mô hình Falicov-Kimball hai chiều mở rộng có kể đến tương tác điện tử - phonon để khảo sát tính chất hàm phổ của trạng thái điện môi exciton (EI). Ở trạng thái cơ bản, chúng tôi đã chỉ ra sự ảnh hưởng tương hỗ của tương tác Coulomb và tương tác điện tử - phonon lên trạng thái ngưng tụ exciton trong hệ. Bức tranh ngưng tụ thể hiện rõ sự tồn tại khe năng lượng của hệ thức tán sắc giả hạt và tín hiệu hàm phổ đơn hạt. Kết quả khẳng định trạng thái EI được hình thành khi liên kết điện tử - phonon hay tương tác Coulomb đủ lớn. Giao nhau BCS - BEC khi tương tác Coulomb thay đổi cũng được thảo luận qua bức tranh hàm phổ đơn hạt.

Từ khóa: điện môi exciton, mô hình Falicov-Kimball hai chiều mở rộng, gần đúng Hartree-Fock, tính chất hàm phổ

Abstract

In the present work, by using the Hartree-Fock approximation we have analyzed the spectral properties of the 2D extended Falicov-Kimball model once the electron-phonon interaction is taken into account to study the excitonic insulator (EI) state. In the ground state, we have addressed an interactive contribution of the Coulomb interaction and the electron-phonon coupling in establishing the EI phase. A scenario of the condensate state is indicated by an appearance of the hybridization gap in the quasiparticle dispersions or in the spectral signatures. Our results show us that the EI is formed only if the electron-phonon coupling or the Coulomb interaction is sufficiently large. The BCS - BEC crossover depending on the Coulomb interaction is also discussed in the signatures of the single particle spectral functions.

Keywords: excitonic insulator, 2D extended Falicov-Kimball model, Hartree-Fock approximation, spectral properties

1. Mở đầu

Trong chất rắn, exciton được xem như một chuẩn hạt được tạo thành do sự ghép cặp của điện tử vùng dẫn và lỗ trống vùng hóa trị nhờ tương tác Coulomb. Do điện tử và lỗ trống đều có spin bán nguyên nên exciton có spin nguyên và vì vậy nó được coi là một giả hạt boson. Ở nhiệt độ đủ thấp, các giả hạt boson phức hợp này sẽ ngưng tụ trong một trạng thái lượng tử, được đề xuất về mặt lý thuyết hơn 60 năm trước; và cấu hình của bán kim loại hoặc bán dẫn được chuyển sang trạng thái điện môi tương ứng [1]. Trạng thái này được gọi là trạng thái điện môi exciton (excitonic insulator - EI). Các dữ liệu thực nghiệm gần đây thu được trên một số vật liệu đã khẳng định các dự đoán lý thuyết về trạng thái EI. Chẳng hạn như, từ kết quả quan sát sự phụ thuộc nhiệt độ của quang phổ điện tử (ARPES) trên kim loại chuyển tiếp $1T\text{-TiSe}_2$ người ta suy đoán sự tồn tại trạng thái EI cùng với sự xuất hiện của trạng thái sóng mật độ điện tích [2, 3]. Hay dấu hiệu quang phổ phát xạ tia X và ARPES trên vật liệu giả một chiều Ta_2NiSe_5 cho thấy trạng thái cơ bản của hệ có thể được xem như là trạng thái EI giữa lỗ trống Ni $3d$ - Se $4p$ và điện tử Ta $5d$ [4]. Chính vì vậy, việc khảo sát kỹ lưỡng về bản chất trạng thái EI đang được quan tâm nghiên cứu trên cả lĩnh vực lý thuyết và thực nghiệm.

Hiện nay, mô hình Falicov-Kimball được xem là đối tượng ưu tiên khi sử dụng để nghiên cứu lý thuyết sự chuyển pha kim loại - điện môi trong các hợp chất pha trộn hóa trị của đất hiếm và oxit kim loại chuyển tiếp. Với trạng thái EI, người ta thường sử dụng mô hình Falicov-Kimball mở rộng (EFKM) (mô hình Falicov-Kimball có tính tới nhảy nút của các điện tử trên mức f) [5 – 7]. Tuy nhiên, chỉ với mô hình EFKM, người ta đã không tính tới sự ảnh hưởng của tương tác điện tử-phonon lên trạng thái EI trong hệ. Trong khi đó, một số thí nghiệm gần đây trên vật liệu bán kim loại $1T\text{-TiSe}_2$ [8, 9], đã cho thấy sự biến dạng mạng tinh thể là đáng kể và là cơ sở để hình thành

trạng thái EI. Do vậy, trạng thái EI cũng đã được nghiên cứu một cách kỹ lưỡng trong mô hình hai dải năng lượng chỉ có tương tác điện tử - phonon nhưng bỏ qua ảnh hưởng của thế Coulomb [10, 11].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu lý thuyết về sự hình thành trạng thái EI trong mô hình EFKM có kể đến tương tác điện tử - phonon bằng phương pháp gần đúng Hartree-Fock. Đây là một phương pháp tiếp cận trường trung bình nhưng cho phép tách riêng các tham số trật tự exciton. Trong đó, chúng tôi tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của phonon và tương tác Coulomb lên năng lượng tán sắc tái chuẩn hóa và cấu trúc quang phổ của điện tử và lỗ trống trong pha ngưng tụ.

Bài báo được chia thành 4 phần. Trong đó, phần 2 chúng tôi trình bày mô hình Falicov-Kimball hai chiều mở rộng khi có tương tác điện tử - phonon. Trong phần này, chúng tôi áp dụng lý thuyết Hartree-Fock cho mô hình và rút ra hệ phương trình tự hợp cho phép xác định tham số trật tự trạng thái EI. Kết quả tính số và thảo luận được thể hiện ở phần 3. Cuối cùng, phần 4 trình bày kết luận của bài báo.

2. Mô hình và phương pháp lý thuyết

Trong biểu diễn xung lượng, mô hình Falicov-Kimball mở rộng bao gồm tương tác điện tử - phonon được mô tả bởi Hamiltonian sau:

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (1)$$

trong đó, H_0 mô tả phần năng lượng không tương tác của hệ điện tử - lỗ trống - phonon

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^c c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^f f_{\mathbf{k}}^\dagger f_{\mathbf{k}} + \omega_0 \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}}, \quad (2)$$

và H_{int} mô tả phần năng lượng tương tác, bao gồm cả tương tác Coulomb và tương tác điện tử - phonon

$$H_{\text{int}} = \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}_2} f_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}_1} + \frac{g}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left[c_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}}^\dagger (b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}}) + H.c. \right] \quad (3)$$

ở đây, $c_{\mathbf{k}}^\dagger (c_{\mathbf{k}})$, $f_{\mathbf{k}}^\dagger (f_{\mathbf{k}})$ và $b_{\mathbf{q}}^\dagger (b_{\mathbf{q}})$ tương ứng là

các toán tử sinh (hủy) điện tử, lỗ trống có xung lượng \mathbf{k} và phonon xung lượng \mathbf{q} . Các hệ thức tán sắc cho điện tử c và lỗ trống f được cho bởi:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{c,f} = \varepsilon^{c,f} - t^{c,f} \gamma_{\mathbf{k}} - \mu, \quad (4)$$

với $\varepsilon^{c,f}$ là năng lượng tại nút của điện tử c và lỗ trống f ; $t^{c,f}$ là tích phân nhảy nút; $\gamma_{\mathbf{k}} = 2(\cos k_x + \cos k_y)$ trong hệ hai chiều và μ là thế hóa học. Trong phương trình (3), g là hằng số liên kết điện tử - phonon, U là cường độ thế tương tác Coulomb giữa điện tử - lỗ trống và N là số nút mạng tinh thể. Tại nhiệt độ đủ thấp, các exciton với xung lượng hữu hạn $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ có thể ngưng tụ, được thể hiện bởi giá trị mật độ cặp điện tử - lỗ trống $d_{\mathbf{k}} = \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} \rangle$ khác không. Đại lượng này đặc trưng cho sự lai hóa giữa điện tử và lỗ trống nên được xem là tham số trật tự trạng thái EI. Tham số trật tự khác không thể hiện hệ ở trạng thái điện môi exciton.

Trong gần đúng Hartree-Fock, Hamiltonian tương tác trong phương trình (1) dễ dàng được chéo hóa bằng phương pháp Bogoliubov [10]. Kết quả ta thu được hệ thức tán sắc giả hạt

$$E_{\mathbf{k}}^{\pm} = \frac{\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^f + \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c \mp \text{sgn}(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c)}{2} \Gamma_{\mathbf{k}}, \quad (5)$$

trong đó:

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = \left[(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c)^2 + 4|A|^2 \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Ở đây $\tilde{\varepsilon}$ là các năng lượng tán sắc hiệu dụng khi tính tới đóng góp của tương tác Coulomb

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{c,f} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{c,f} + U n^{f,c}, \quad (7)$$

và

$$A = \frac{g}{\sqrt{N}} \langle b_{-\mathbf{Q}}^\dagger + b_{-\mathbf{Q}} \rangle - \frac{U}{N} \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} \rangle, \quad (8)$$

được xem như tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton. Ở đây ta thấy rõ ngoài tương tác Coulomb, tương tác điện tử - phonon g cũng đóng góp vai trò quan trọng cho sự hình thành trạng thái ngưng tụ exciton. Số hạng tỉ lệ với $\langle b_{-\mathbf{Q}}^\dagger + b_{-\mathbf{Q}} \rangle$ cho ta sự biến dạng mạng khi có mặt của phonon trong hệ.

Trên cơ sở gần đúng Hartree-Fock, ta dễ dàng

xác định được hàm phổ đơn hạt của điện tử và lỗ trống. Ví dụ, hàm phổ của điện tử c được xác định bởi:

$$A_{\mathbf{k}}^c(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle [c_{\mathbf{k}}(t), c_{\mathbf{k}}^\dagger]_+ \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (9)$$

và kết quả cho ta:

$$A_{\mathbf{k}}^c(\omega) = u_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^+) + v_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^-), \quad (10)$$

trong đó:

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \text{sgn}(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c) \frac{(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c)}{\Gamma_{\mathbf{k}}} \right], \quad (11)$$

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \text{sgn}(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c) \frac{(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^f - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c)}{\Gamma_{\mathbf{k}}} \right], \quad (12)$$

là các hệ số xuất hiện trong phép biến đổi Bogoliubov và $\delta(\omega)$ là hàm delta-Dirac. Tương tự ta có kết quả hàm phổ của lỗ trống f

$$A_{\mathbf{k}}^f(\omega) = v_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{k}}^+) + u_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{k}}^-), \quad (13)$$

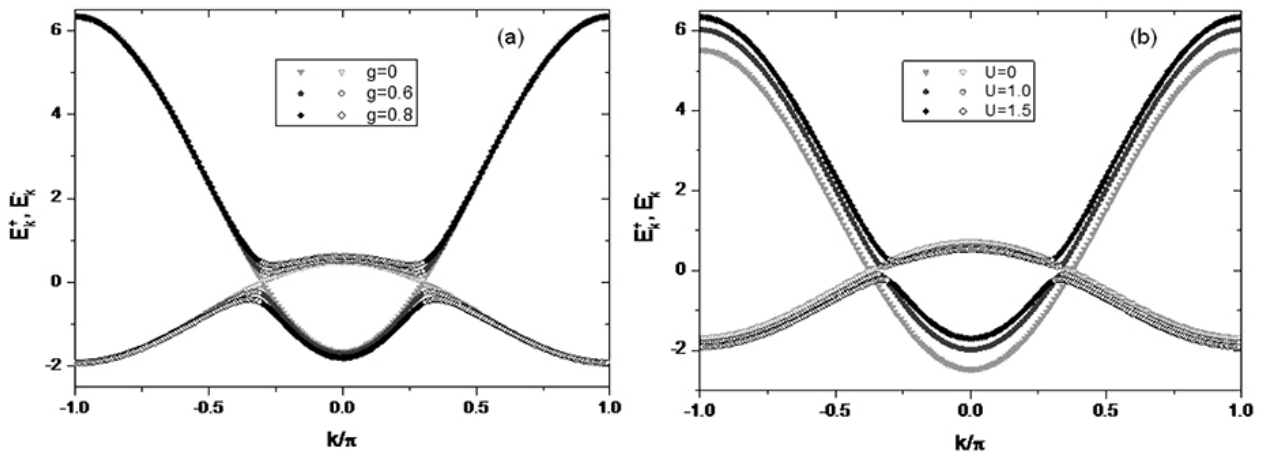
Cả hai hàm phổ đều được thiết lập bởi sự kích thích phù hợp với các năng lượng $E_{\mathbf{k}}^+$ và $E_{\mathbf{k}}^-$. Chú ý rằng từ hàm phổ, ta có thể đánh giá mật độ trạng thái tương ứng bằng việc tính tổng trên tất cả các xung lượng trong vùng Brillouin thứ nhất.

3. Kết quả tính số và thảo luận

Trong phần này, chúng tôi trình bày kết quả tính số để thảo luận ảnh hưởng của tương tác Coulomb giữa điện tử - lỗ trống và tương tác điện tử - phonon lên sự ngưng tụ của exciton trong mô hình được mô tả ở phần trước. Kết quả được tìm ra từ việc giải số các phương trình tự hợp trong gần đúng Hartree-Fock [10]. Trong bài toán này, chúng tôi chọn hệ hai chiều với $N = 100 \times 100$ nút mạng, và giả thiết hiệu giữa các năng lượng tại nút của điện tử và lỗ trống là $\varepsilon^c - \varepsilon^f = 2.0$. Hiệu này cho biết mức độ xen phủ của hai dải năng lượng. Để thuận tiện, chúng tôi chọn $|t^c| = 1$ coi là đơn vị của năng lượng và tính toán với các giá trị cố định: $t^f = 0.3$, $\omega_0 = 2.5$ trong vùng lấp đầy một nửa $n^c + n^f = 1$. Thế hóa μ được thay đổi để thỏa mãn điều kiện này. Ở đây, chúng tôi đã

chọn $t^f < t^c$ nhằm thể hiện rằng lỗ trống trên dải hóa trị kém linh động hơn điện tử trên dải dẫn.

Các kết quả tính toán được thực hiện trong hệ đơn vị năng lượng tổng quát với $\hbar = c = k_B = 1$.



Hình 1. Năng lượng giả hạt E_k^+ (biểu tượng lấp đầy) và E_k^- (biểu tượng rỗng) dọc theo trục $k_x = k_y$ trong vùng Brillouin thứ nhất ở trạng thái cơ bản: (a) ứng với các giá trị khác nhau của g khi $U = 1.5$; và (b) ứng với các giá trị khác nhau của U khi $g = 0.6$.

Hình 1 biểu thị các năng lượng giả hạt E_k^+ và E_k^- dọc theo hướng đường chéo của vùng Brillouin 2D thứ nhất, tức là $k_x = k_y$ ứng với các giá trị khác nhau của thế tương tác Coulomb U hoặc hằng số liên kết điện tử - phonon g ở trạng thái cơ bản (tức là tại $T = 0K$). Giảm dần cho thấy khi không có tương tác điện tử - phonon, hoặc khi không có tương tác Coulomb, hai dải năng lượng của điện tử c và lỗ trống f xen phủ nhau, do đó không tồn tại khe năng lượng. Tuy nhiên, theo Hình 1(a), khi tăng hằng số liên kết điện tử - phonon tới $g = 0.6$ chẳng hạn, khe năng lượng hình thành xung quanh mức Fermi. Trong trường hợp này, mặt Fermi đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành trạng thái ngưng tụ của exciton. Chính vì vậy, ta khẳng định exciton trong hệ ngưng tụ dưới dạng BCS như các cặp Cooper trong lý thuyết BCS của siêu dẫn. Khe năng lượng này được mở rộng khi ta tăng hằng số liên kết điện tử - phonon hơn nữa. Tương tự như vậy, ở Hình 1(b), khi tăng U , ví dụ với $U = 1.0$, ta nhận thấy một khe năng lượng hẹp xuất hiện tại mức Fermi, chỉ ra trạng thái liên kết của các cặp điện tử - lỗ trống. Và ta vẫn khẳng định các exciton trong trường hợp này ngưng tụ trong trạng thái BCS. Tuy nhiên, về bản chất, trạng thái ngưng tụ này của exciton

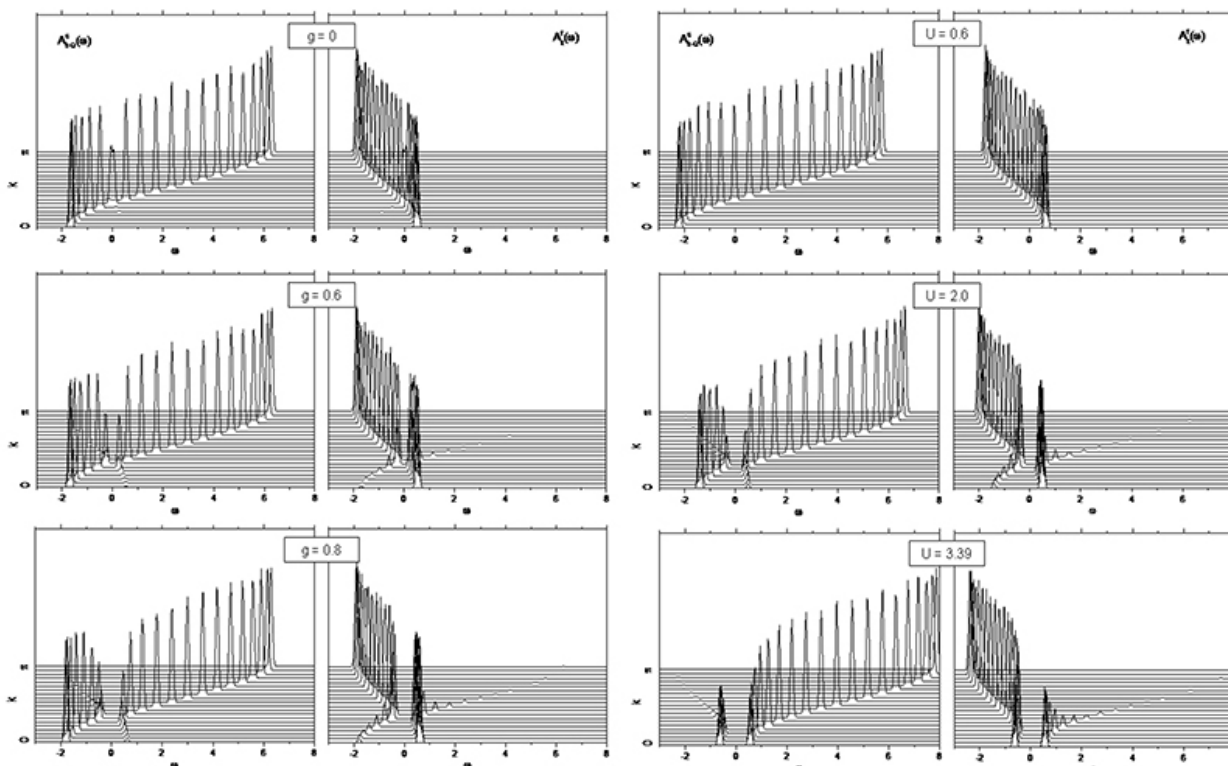
hoàn toàn khác với trạng thái siêu dẫn. Nếu như ở trạng thái siêu dẫn, hệ dẫn điện lý tưởng thì ở trạng thái ngưng tụ exciton, hệ lại ở trạng thái điện môi mà ta thường gọi là điện môi exciton-EI. Tăng cường độ thế tương tác Coulomb hơn nữa, khe năng lượng mở rộng thể hiện hệ ổn định trong trạng thái EI. Như vậy, tương tác Coulomb và tương tác điện tử - phonon hỗ trợ nhau trong việc hình thành trạng thái ngưng tụ của exciton.

Để hiểu rõ hơn về những ảnh hưởng của cường độ liên kết điện tử - phonon và thế tương tác Coulomb lên sự hình thành trạng thái liên kết cũng như ngưng tụ của các exciton, chúng tôi trình bày hàm quang phổ đơn hạt liên quan đến việc phát xạ quang hoặc phát xạ quang nghịch đảo của điện tử c và lỗ trống f . Hình 2 mô tả bức tranh hàm phổ của điện tử và lỗ trống tương ứng ở các hằng số liên kết điện tử - phonon g và cường độ thế tương tác Coulomb U khác nhau.

Ứng với giá trị xác định của thế Coulomb, ví dụ $U = 1.5$, Hình 2 (trái) cho ta thấy, đặc tính khe năng lượng xuất hiện tại mức Fermi của hàm phổ khi cường độ liên kết điện tử - phonon đủ lớn. Khi g nhỏ, hai dải năng lượng của điện tử c và lỗ trống f xen phủ nhau, do đó không tồn tại khe năng lượng. Đặc biệt với $g = 0$, do ảnh hưởng

của tương tác Coulomb, chúng ta nhận thấy có sự khác biệt về phổ của cả điện tử và lỗ trống tại mức Fermi so với các vị trí khác. Tuy nhiên, do cường độ thế Coulomb chưa đủ lớn nên chưa thể hình thành khe năng lượng tại đó. Khi tăng hằng số liên kết điện tử - phonon, chẳng hạn $g = 0.6$, khe năng lượng hình thành xung quanh mức Fermi. Trong trường hợp này, các trạng thái điện

tử c và lỗ trống f lai hóa mạnh gần năng lượng Fermi với sự chuyển trọng số phổ lớn. Do đó, exciton được tạo thành và sau đó ngưng tụ trong trạng thái dạng BCS. Khe năng lượng được mở rộng khi tăng cường độ liên kết điện tử - phonon hơn nữa, chẳng hạn tới $g = 0.8$. Hình ảnh quang phổ này hoàn toàn phù hợp với các kết quả được biểu thị trên Hình 1.



Hình 2. Sự phân bố quang phổ của điện tử c và lỗ trống f dọc theo trục (k, k) trong trạng thái cơ bản với $U = 1.5$ khi g thay đổi (trái) và với $g = 0.6$ khi U thay đổi (phải).

Hình 2 (phải) biểu thị quang phổ của điện tử c và lỗ trống f dọc theo trục (k, k) trong trạng thái cơ bản khi U thay đổi với $g = 0.6$. Ta nhận thấy, khi U nhỏ, do hằng số liên kết điện tử - phonon chưa đủ lớn nên không tồn tại khe năng lượng. Tuy nhiên, khi tăng cường độ thế tương tác Coulomb, chẳng hạn $U = 2.0$, một khe năng lượng nhỏ hình thành xung quanh mức Fermi. Trong trường hợp này, mức Fermi vẫn đóng vai trò quan trọng trong việc ghép cặp điện tử - lỗ trống và hình thành trạng thái ngưng tụ. Ta nói, các exciton ngưng tụ trong trạng thái BCS. Khe năng lượng được mở rộng khi tăng cường độ tương tác Coulomb hơn

nữa. Đặc biệt, tại $U = 3.39$, khe năng lượng mở rộng và hình ảnh quang phổ cho thấy một phần trọng lượng phổ được chuyển từ vùng hóa trị sang vùng dẫn. Điều này khẳng định hệ bắt đầu chuyển từ trạng thái ngưng tụ dạng BCS sang trạng thái ngưng tụ dạng BEC với các exciton liên kết chặt. Nếu tăng U hơn nữa trong giới hạn tương tác mạnh, hệ sẽ ổn định trong trạng thái EI với dạng ngưng tụ BEC.

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã áp dụng gần đúng Hartree-Fock để khảo sát ảnh hưởng của cường độ liên kết điện tử - phonon và thế tương

tác Coulomb lên trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử - phonon. Thông qua việc giải tự hợp hệ phương trình xác định tham số trật tự, chúng tôi đã biểu thị được sự phụ thuộc của tham số trật tự trạng thái EI vào hằng số liên kết điện tử - phonon và thể tương tác Coulomb. Kết quả tính số cho thấy tương tác Coulomb và tương tác điện tử - phonon hỗ trợ nhau trong việc hình thành trạng thái liên kết và ngưng tụ của exciton. Đặc biệt, hàm quang phổ phát xạ quang biểu lộ một nếp gấp rõ ràng của dấu hiệu quang phổ trong trạng thái ngưng tụ exciton khi liên kết điện tử - phonon hay tương tác Coulomb đủ lớn. Các giản đồ biểu thị hàm quang phổ đơn hạt của điện tử và lỗ trống cũng cho thấy bằng chứng về sự giao nhau BCS - BEC của ngưng tụ exciton, được điều khiển bởi tương tác Coulomb. Qua đó, bản chất trạng thái ngưng tụ của exciton thay đổi từ dạng BCS với tương tác Coulomb yếu sang dạng BEC với tương tác Coulomb mạnh, trong đó bề mặt Fermi không còn đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành trạng thái liên kết của exciton nữa. Dấu hiệu của sự giao BCS - BEC trong quang phổ được thể hiện bởi một phần trọng lượng phổ được chuyển từ vùng hóa trị sang vùng dẫn. Những phân tích kỹ lưỡng hơn về sự thăng giáng cặp điện tử - lỗ trống hay dấu hiệu phổ của sự giao BCS - BEC trong mô hình bằng phương pháp chiếu kết hợp tái chuẩn hóa sẽ là những nghiên cứu tiếp theo của chúng tôi.

Tài liệu tham khảo

- [1] N. F. Mott. The transition to the metallic state. *Philos. Mag.*, 6:287, 1961.
- [2] H. Cercellier, C. Monney, F. Clerc, C. Battaglia, L. Despont, M. G. Garnier, H. Beck, P. Aebi and L. Patthey, H. Berger, and L. Forró. Evidence for an excitonic insulator phase in 1T-TiSe₂. *Phys. Rev. Lett.*, 99:146403, 2007.
- [3] C. Monney, E. F. Schwier, M. G. Garnier, N. Mariotti, C. Didiot, H. Cercellier, J. Marcus, H. Berger, A. N. Titov, H. Beck, and P. Aebi. Probing the exciton condensate phase in 1T-TiSe₂ with photoemission. *New J. Phys.*, 12:125019, 2010.
- [4] XY. Wakisaka, T. Sudayama, K. Takubo, T. Mizokawa, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, and H. Takagi. Excitonic insulator state in Ta₂NiSe₅ probed by photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 103:026402, 2009.
- [5] Franz Xaver Bronold and Holger Fehske. Possibility of an excitonic insulator at the semiconductor-semimetal transition. *Phys. Rev. B*, 74:165107, 2006.
- [6] N. V. Phan, K. W. Becker, and H. Fehske. Spectral signatures of the BCS-BEC crossover in the excitonic insulator phase of the extended Falicov-Kimball model. *Phys. Rev. B*, 81:205117, 2010.
- [7] Bernd Zenker, Dieter Ihle, Franz Xaver Bronold, and Holger Fehske. On the existence of the excitonic insulator phase in the extended Falicov-Kimball model: a SO(2)-invariant slave-boson approach. *Phys. Rev. B*, 81:115122, 2010.
- [8] F. J. Di Salvo, D. E. Moncton, and J. V. Waszczak. Electronic properties and superlattice formation in the semimetal TiSe₂. *Phys. Rev. B*, 14:4321, 1976.
- [9] C. Monney, E. F. Schwier, M. G. Garnier, N. Mariotti, C. Didiot, H. Beck, P. Aebi, C. Cercellier, J. Marcus, C. Battaglia, H. Berger, and A. N. Titov. Temperature-dependent photoemission on 1T-TiSe₂: Interpretation within the exciton condensate phase model. *Phys. Rev. B*, 81:155104, 2010.
- [10] Thi-Hong-Hai Do, Huu-Nha Nguyen, Thi-Giang Nguyen, and Van-Nham Phan. Temperature effects in excitonic condensation driven by the lattice distortion. *Physica Status Solidi B*, 253:1210, 2016.
- [11] V.-N. Phan, K. W. Becker, and H. Fehske. Exciton condensation due to electron-phonon interaction. *Phys. Rev. B*, 88:205123, 2013.

Giản đồ pha trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử - phonon

Phase diagram of excitonic condensation state in the extended Falicov-Kimball
model involving the electron-phonon interaction

Đỗ Thị Hồng Hải^{a,b,c}, Phan Văn Nhâm^{d,*}
Hong-Hai Do^{a,b,c}, Van-Nham Phan^{d,*}

^aHọc viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội
Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet,
Hanoi

^bViện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội
Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi

^cTrường Đại học Mở - Địa chất, 18 Phố Viên, Bắc Từ Liêm, Hà Nội
Hanoi University of Mining and Geology, 18 PhoVien, Bac Tu Liem, Hanoi

^dViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 3 Quang Trung, Đà Nẵng
Institute of Research and Development, Duy Tan University, 3 Quang Trung, Danang

(Ngày nhận bài: 5/9/2018, ngày phản biện xong: 26/9/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát sự chuyển pha trạng thái ngưng tụ của exciton trong mô hình Falicov-Kimball hai chiều mở rộng có kể đến tương tác điện tử - phonon. Áp dụng gần đúng trường trung bình tĩnh, chúng tôi thu được hệ phương trình tự hợp cho phép xác định tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton và biến dạng mạng. Khi tính tới ảnh hưởng của thăng giáng nhiệt, chúng tôi đã thiết lập được giản đồ pha mô tả trạng thái ngưng tụ exciton của hệ khi thay đổi cường độ các tương tác. Giản đồ pha cho thấy, khi nhiệt độ đủ thấp, vùng ngưng tụ exciton được tìm thấy trong khoảng giới hạn của tương tác Coulomb và được mở rộng khi tăng hằng số tương tác điện tử - phonon. Bức tranh giao nhau BCS - BEC của trạng thái ngưng tụ exciton trong hệ cũng được thảo luận.

Từ khóa: ngưng tụ exciton, mô hình Falicov-Kimball mở rộng, lý thuyết trường trung bình

Abstract

In this work, phase transition of the excitonic condensation state in the 2D extended Falicov-Kimball model involving the electron-phonon interaction is investigated. In the framework of the statics mean-field theory, we have derived a set of self-consistent equations determining both the excitonic condensate order parameter and the lattice displacement. Considering the influence of the thermal fluctuations, we have established a phase diagram showing the excitonic condensate phase transition depending on the Coulomb interaction and electron-phonon coupling. The phase diagram shows us that the excitonic condensate stabilizes at low temperature in a dome between two critical values of the Coulomb interaction. The dome of the excitonic condensate expands as increasing the electron-phonon coupling. A BCS - BEC crossover of the excitonic condensation state in the system is also addressed.

Keywords: excitonic condensation, extended Falicov-Kimball model, statics mean-field theory

1. Mở đầu

Những nghiên cứu lý thuyết đầu tiên về sự tồn tại của trạng thái ngưng tụ exciton trong các vật liệu bán kim loại và bán dẫn đã được đề xuất từ cách đây hơn nửa thế kỷ [1, 2]. Do tương tác Coulomb giữa lỗ trống ở vùng hóa trị và điện tử ở vùng dẫn mà hình thành trạng thái kết cặp điện tử - lỗ trống được gọi là exciton. Ở nhiệt độ đủ thấp, exciton mật độ cao có thể ngưng tụ và hình thành trạng thái lượng tử mới [3]. Trong những năm gần đây, việc tìm ra các vật liệu có triển vọng để quan sát trạng thái ngưng tụ exciton, như: dichalcogenide kim loại chuyển tiếp giả hai chiều 1T-TiSe₂, hợp chất đất hiếm chalcogenide TmSe_{0.45}Te_{0.55}, graphene hai lớp,... đã làm tăng những nghiên cứu về trạng thái ngưng tụ exciton, cả về phương diện lý thuyết và thực nghiệm [4 - 6].

Về mặt lý thuyết, trạng thái ngưng tụ của exciton thường được nghiên cứu thông qua khảo sát mô hình Falicov-Kimball mở rộng (EFKM) nhưng hoàn toàn theo cơ chế điện tử tức là chỉ quan tâm tới tương tác tĩnh điện Coulomb giữa điện tử và lỗ trống [7 - 9]. Khi đó, tương tác của điện tử hay exciton với phonon hoàn toàn không được đề cập. Tuy nhiên, các nghiên cứu thực nghiệm quan sát gần đây trên một số vật liệu đã cho thấy biến dạng mạng hoặc các ảnh hưởng của phonon cũng đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành trạng thái ngưng tụ exciton [10, 11]. Như vậy, việc nghiên cứu kỹ lưỡng ảnh hưởng của cả tương tác điện tử - phonon và tương tác Coulomb cũng như nhiệt độ lên sự hình thành trạng thái ngưng tụ exciton là rất cần thiết, giúp ta có cái nhìn toàn diện hơn về trạng thái ngưng tụ exciton.

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát sự tồn tại và chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình Falicov-Kimball hai chiều mở rộng có kể đến tương tác điện tử - phonon. Mô hình này đã được Zenker và cộng sự nghiên cứu bằng phương pháp hàm Green trường trung bình

và gần đúng Kadanoff-Baym [12], tuy nhiên mới chỉ dừng lại ở trạng thái cơ bản, tức tại nhiệt độ bằng 0 và chưa quan tâm một cách thấu đáo tới giao nhau BCS - BEC của trạng thái ngưng tụ exciton trong hệ. Trong bài báo này, chúng tôi áp dụng lý thuyết trường trung bình tĩnh để khảo sát mô hình và thu được một hệ phương trình tự hợp cho phép xác định các tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton và biến dạng mạng. Giải hệ phương trình tự hợp, chúng tôi xác định được sự phụ thuộc của tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton vào cường độ thế tương tác Coulomb và hằng số liên kết điện tử - phonon. Từ đó, chúng tôi thiết lập giản đồ chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình theo thế Coulomb và nhiệt độ trong ảnh hưởng của tương tác điện tử - phonon. Nhờ đó, bức tranh chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton cũng như bức tranh giao nhau BCS - BEC trong hệ được thảo luận một cách chi tiết.

Bài báo được chia thành 4 phần. Trong phần 2, chúng tôi trình bày mô hình Falicov-Kimball hai chiều mở rộng khi có tương tác điện tử - phonon. Trong phần này, chúng tôi áp dụng lý thuyết trường trung bình cho mô hình và rút ra hệ phương trình tự hợp cho phép xác định tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton. Kết quả tính số và thảo luận được trình bày trong phần 3. Cuối cùng, phần 4 là kết luận của bài báo.

2. Mô hình và lý thuyết trường trung bình tĩnh

Trong không gian xung lượng, Hamiltonian của mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử - phonon được viết dưới dạng sau:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\mathbf{k}} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}}^c c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^f f_{\mathbf{k}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} \right) + \omega_0 \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \\
 & + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2} f_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}_1} \\
 & + \frac{g}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left[c_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}}^{\dagger} (b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}}) + H.c. \right] \quad (1)
 \end{aligned}$$

trong đó, hai số hạng đầu lần lượt mô tả năng lượng của hệ điện tử ở dải dẫn và năng lượng của lỗ trống ở dải hóa trị khi không tương tác, với $c_k^\dagger(c_k)$, $f_k^\dagger(f_k)$ tương ứng là các toán tử sinh (hủy) điện tử c và lỗ trống f không spin mang xung lượng \mathbf{k} ; số hạng thứ ba mô tả phần động năng của phonon với năng lượng không tán sắc ω_0 với $b_q^\dagger(b_q)$ là toán tử sinh và hủy phonon tại xung lượng \mathbf{q} . Trong gần đúng liên kết chặt, các hệ thức tán sắc cho điện tử và lỗ trống lần lượt được cho bởi:

$$\varepsilon_k^{c,f} = \varepsilon^{c,f} - t^{c,f} \gamma_k - \mu, \quad (2)$$

với $\varepsilon^{c,f}$ là các năng lượng trên một nút của điện tử c và lỗ trống f . Sự khác nhau của hai giá trị năng lượng này cho mức độ xen phủ của hai dải năng lượng. $t^{c,f}$ là tích phân nhảy nút, thông thường t^f được chọn nhỏ hơn để chỉ bề rộng dải năng lượng này hẹp hơn, thể hiện lỗ trống trên dải hóa trị kém linh động hơn điện tử trên dải dẫn; $\gamma_k = 2(\cos k_x + \cos k_y)$ chỉ bước nhảy trong hệ hai chiều và μ là thế hóa học.

Trong Hamiltonian (1), số hạng ở dòng thứ 2 và dòng thứ 3 lần lượt mô tả phần năng lượng tương tác điện tử - lỗ trống với thế tương tác Coulomb U và năng lượng tương tác điện tử - phonon với hằng số liên kết điện tử - phonon g . N là số nút mạng tinh thể. Áp dụng lý thuyết trường trung bình tĩnh để giải Hamiltonian (1), ta giả thiết tại nhiệt độ đủ thấp, các exciton với xung lượng hữu hạn $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ có thể ngưng tụ, tương ứng với số hạng biểu thị sự lai hóa giữa điện tử và lỗ trống được xem là tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton $d_k = \langle c_{k+Q}^\dagger f_k \rangle$ khác không. Giả thiết sự thăng giáng là nhỏ để có thể bỏ qua, khi đó Hamiltonian trong (1) được rút gọn thành Hamiltonian trong gần đúng trường trung bình tĩnh

$$H_{MF} = H_e + H_{ph}, \quad (3)$$

với phần điện tử

$$H_e = \sum_k \left[\bar{\varepsilon}_k^c c_k^\dagger c_k + \bar{\varepsilon}_k^f f_k^\dagger f_k + \Delta (c_{k+Q}^\dagger f_k + H.c.) \right] \quad (4)$$

trong đó

$$\bar{\varepsilon}_k^{c,f} = \varepsilon_k^{c,f} + U n^{f,c}, \quad (5)$$

là năng lượng tán sắc tái chuẩn hóa với và tương ứng là mật độ điện tử c và f .

Trong phương trình (4), Δ được xác định bởi

$$\Delta = \frac{g}{\sqrt{N}} \langle b_{-Q}^\dagger + b_{-Q} \rangle - \frac{U}{N} d_k, \quad (6)$$

có chứa số hạng lai hóa giữa điện tử và lỗ trống nên cũng được xem là tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton.

Phần phonon trong Hamiltonian (3) là

$$H_{ph} = \sqrt{N} h (b_{-Q}^\dagger + b_{-Q}) - \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q, \quad (7)$$

với hệ số h được cho bởi

$$h = \frac{g}{N} \sum_k (d_k + H.c.), \quad (8)$$

Để thu được hệ phương trình tự hợp cho phép xác định các tham số trật tự trạng thái ngưng tụ, trước hết ta tiến hành chéo hóa Hamiltonian ở phương trình (3). Phần điện tử được chéo hóa bằng phép biến đổi Bogoliubov, với việc định nghĩa các toán tử fermion mới

$$\alpha_{1k}^\dagger = u_k c_{k+Q}^\dagger + v_k f_k^\dagger, \quad (9)$$

$$\alpha_{2k}^\dagger = -v_k c_{k+Q}^\dagger + u_k f_k^\dagger. \quad (10)$$

Ở đây, các hệ số u_k và v_k được chọn sao cho thỏa mãn $u_k^2 + v_k^2 = 1$. Còn phần phonon được chéo hóa nếu ta định nghĩa toán tử phonon mới

$$\beta_q^\dagger = b_q^\dagger + \sqrt{N} (h/\omega_0) \delta_{q,Q}, \quad (11)$$

Hamiltonian (3) cuối cùng được chéo hóa hoàn toàn có dạng

$$H_{dia} = \sum_k \left[\xi_k^1 \alpha_{1k}^\dagger \alpha_{1k} + \xi_k^2 \alpha_{2k}^\dagger \alpha_{2k} \right] + \omega_0 \sum_q \beta_q^\dagger \beta_q, \quad (12)$$

trong đó, các năng lượng trạng thái giả hạt được cho bởi

$$\xi_k^{1,2} = \frac{\bar{\varepsilon}_k^f + \bar{\varepsilon}_{k+Q}^c \pm \text{sgn}(\bar{\varepsilon}_k^f - \bar{\varepsilon}_{k+Q}^c)}{2} W_k, \quad (13)$$

với

$$W_k = \left[(\bar{\varepsilon}_k^f - \bar{\varepsilon}_{k+Q}^c)^2 + 4|\Delta|^2 \right]^{1/2}. \quad (14)$$

Từ Hamiltonian trong phương trình (12), ta có thể xác định được tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton

$$d_k = -\text{sgn}(\bar{\varepsilon}_k^f - \bar{\varepsilon}_{k+Q}^c) \left[f(\xi_k^1) - f(\xi_k^2) \right] \frac{\Delta}{W_k}, \quad (15)$$

và mật độ điện tử c và f phụ thuộc vào xung lượng

$$\langle c_{k+Q}^\dagger c_{k+Q} \rangle = u_k^2 f(\xi_k^1) - v_k^2 f(\xi_k^2), \quad (16)$$

$$\langle f_k^\dagger f_k \rangle = v_k^2 f(\xi_k^1) - u_k^2 f(\xi_k^2), \quad (17)$$

với $f(\xi_k)$ là hàm phân bố Fermi-Dirac. Tham số trật tự khác không thể hiện hệ ở trạng thái ngưng tụ exciton.

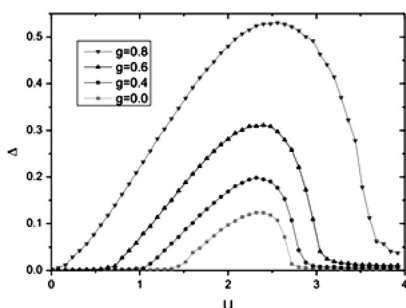
Như vậy, từ các phương trình (5, 6, 15 - 17) ta thu được hệ phương trình tự hợp cho phép xác định tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton ứng với mỗi thế hóa μ .

3. Kết quả tính số và thảo luận

Trong phần này, chúng tôi trình bày các kết quả tính số để thảo luận ảnh hưởng của thế tương tác Coulomb giữa điện tử - lỗ trống và liên kết điện tử - phonon lên trạng thái ngưng tụ của exciton. Xuất phát từ một số giá trị ban đầu của d_k và $\langle b_Q^\dagger \rangle$, chúng tôi giải số các phương trình tự hợp ở trên để xác định tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton cho hệ hai chiều với $N = 100 \times 100$ nút mạng. Hệ ở trạng thái ngưng tụ exciton khi tham số trật tự khác không. Trong

bài toán này, chúng tôi chọn $|t^c| = 1$, là đơn vị của năng lượng và tính toán với các giá trị cố định:

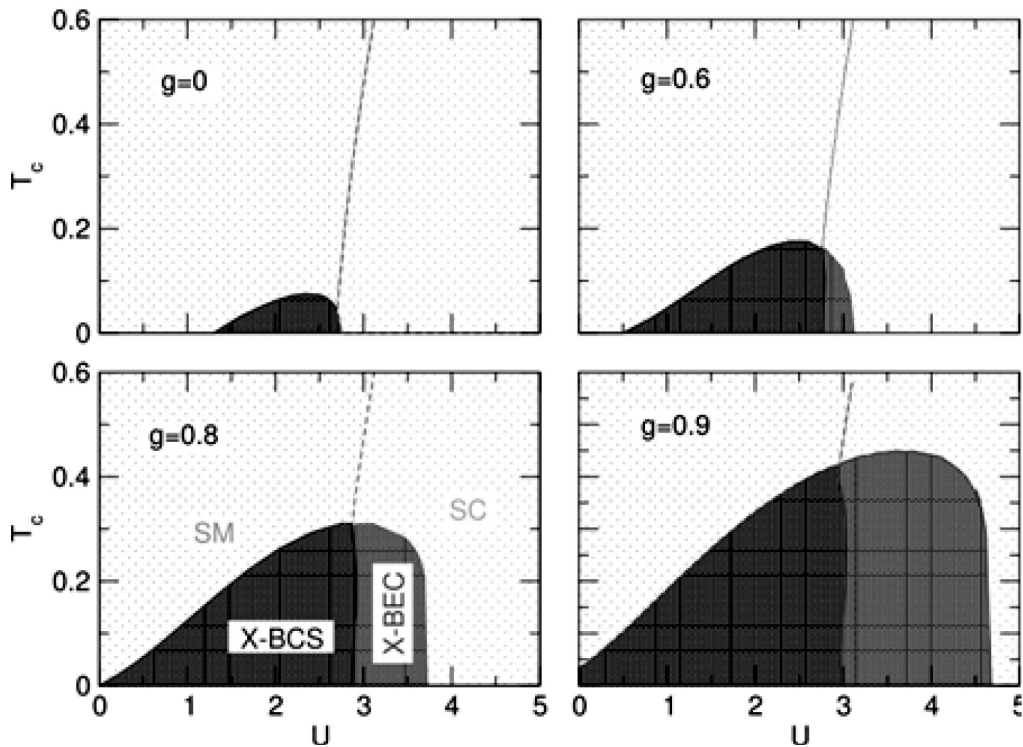
$t^f = 0.3$, $\varepsilon^c - \varepsilon^f = 2.5$ và $\omega_0 = 2.5$ trong vùng lấp đầy một nửa, tức là $n^c + n^f = 1$. Thế hóa μ được thay đổi để thỏa mãn điều kiện này. Các kết quả tính toán được thực hiện trong hệ đơn vị năng lượng tổng quát $\hbar = c = k_B = 1$.



Hình 1. Tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton Δ như là hàm của cường độ thế Coulomb U với các giá trị khác nhau của hằng số tương tác điện tử - phonon g tại nhiệt độ $T = 0$.

Trước tiên, chúng tôi biểu thị sự phụ thuộc của tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton Δ vào cường độ thế tương tác Coulomb U ứng với các giá trị khác nhau của hằng số liên kết điện tử - phonon g ở nhiệt độ $T = 0$. Hình 1 cho thấy, đối với một giá trị nhất định của hằng số liên kết điện tử - phonon g , tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton Δ chỉ khác không khi thế Coulomb có giá trị trong khoảng giữa hai giá trị tới hạn U_{c1} và U_{c2} . Tăng hằng số liên kết điện tử - phonon thì U_{c1} giảm trong khi U_{c2} tăng, do đó vùng ngưng tụ exciton được mở rộng. Đặc biệt với $g = 0$, tham số trật tự ngưng tụ exciton chỉ phụ thuộc vào cường độ thế tương tác Coulomb và khi đó Hamiltonian (1) trở về Hamiltonian của mô hình EFKM thuần túy điện tử. Trạng thái ngưng tụ exciton trong trường hợp này đã được nghiên cứu một cách kỹ lưỡng trong các tài liệu [7, 8, 13, 14]. Tăng cường độ liên kết điện tử - phonon, ví dụ với $g = 0.6$, đáng kể của tham số trật tự exciton phụ thuộc vào U vẫn không thay đổi, trong khi đó vùng ngưng tụ exciton được mở rộng. Rõ ràng thế Coulomb và liên kết điện tử - phonon hỗ trợ nhau trong việc hình thành trạng thái ngưng tụ của exciton.

Để tóm tắt vai trò của tương tác Coulomb và hằng số liên kết điện tử - phonon lên trạng thái ngưng tụ của exciton trong mô hình EFKM có xét đến tương tác điện tử - phonon, tiếp theo chúng tôi thiết lập giản đồ pha trạng thái ngưng tụ exciton. Hình 2 thể hiện giản đồ pha ngưng tụ exciton trong mặt phẳng $(T - U)$ ứng với các giá trị khác nhau của hằng số liên kết điện tử - phonon g . Ở nhiệt độ thấp, ta luôn tìm thấy vùng ngưng tụ exciton ở giữa hai giá trị tới hạn của tương tác Coulomb U_{c1} và U_{c2} đối với bất kỳ giá trị nào của g . Tại $g = 0$, một lần nữa ta vẫn xác định được trạng thái ngưng tụ exciton trong khoảng giữa hai giá trị tới hạn của tương tác Coulomb. Với $U < U_{c1}$, tương tác Coulomb giữa điện tử và lỗ trống hoặc liên kết điện tử - phonon không đủ lớn để thiết lập trạng thái liên kết giữa điện tử và lỗ trống. Khe năng lượng không tồn tại và hệ ở trong trạng thái bán kim loại. Ngược lại, với $U > U_{c2}$, khe



Hình 2. Giản đồ pha mô tả chuyển pha trạng thái ngưng tụ của excitons trong mặt phẳng ($T - U$) với các giá trị khác nhau của hằng số liên kết điện tử - phonon g . Pha ngưng tụ exciton có dạng BCS (X-BCS) được xác định bởi vùng màu xanh hoặc dạng BEC (X-BEC) được chỉ ra bởi vùng màu đỏ. Đường đứt nét chỉ ranh giới giao BCS - BEC của trạng thái ngưng tụ exciton. Trạng thái phi trật tự bán kim loại (SM) hoặc bán dẫn (SC) được biểu thị bởi vùng màu xanh hoặc màu cam.

năng lượng được duy trì nhưng khác với trong tự nhiên, do sự dịch chuyển Hartree làm tách dải dẫn và dải hóa trị ngăn cản sự kết hợp điện tử - lỗ trống, vì vậy hệ ổn định trong trạng thái bán dẫn. Tăng cường độ thế tương tác Coulomb từ U_{c1} , khe năng lượng bắt đầu xuất hiện và hệ ổn định trong trạng thái ngưng tụ exciton. Trong phạm vi tương tác Coulomb nhỏ này, bề mặt Fermi đóng một vai trò quan trọng đối với trạng thái liên kết của các cặp điện tử - lỗ trống. Do đó, trạng thái ngưng tụ exciton có dạng BCS, giống như trạng thái siêu dẫn của các cặp Cooper. Tăng cường độ tương tác Coulomb hơn nữa, do sự dịch chuyển Hartree, các exciton sẽ ngưng tụ trong dạng BEC như các boson thông thường. Giản đồ pha được đề cập ở đây tương tự như giản đồ pha đã được thảo luận trong [15]. Tuy nhiên, trong trường hợp của chúng tôi, nó được thảo luận một cách chi tiết hơn với cấu trúc pha của ngưng tụ exciton dưới ảnh hưởng của cả tương tác Coulomb giữa điện tử - lỗ trống và tương tác điện tử - phonon. Tăng

hằng số liên kết điện tử - phonon dẫn đến cả hai dạng ngưng tụ BCS và BEC được mở rộng và vị trí giao BCS - BEC dịch tới giá trị U lớn hơn. Nếu cường độ liên kết điện tử - phonon đủ lớn, ví dụ $g > 0.8$, trạng thái ngưng tụ exciton có thể được tìm thấy ngay cả khi tương tác Coulomb bằng không. Trong trường hợp này, liên kết điện tử - phonon đủ lớn để có thể gây ra trạng thái liên kết của các cặp điện tử - lỗ trống và sự ngưng tụ exciton chỉ được điều khiển bởi tương tác điện tử - phonon. Như vậy, cả tương tác Coulomb giữa điện tử - lỗ trống và tương tác điện tử - phonon đều ảnh hưởng một cách mạnh mẽ lên sự ngưng tụ exciton trong hệ. Trong tất cả các trường hợp, khi tăng nhiệt độ, sự thăng giáng nhiệt sẽ phá hủy trạng thái kết cặp của điện tử - lỗ trống và tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton giảm. Nếu nhiệt độ lớn hơn giá trị tới hạn của quá trình chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton, tất cả các cặp điện tử - lỗ trống sẽ bị phá hủy và hệ ổn định trong trạng thái chất lỏng plasma điện tử

- lỗ trống thông thường. Kết quả cũng cho thấy nhiệt độ tới hạn chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton tăng lên khi tăng cường độ tương tác điện tử - phonon.

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của cả thế tương tác Coulomb giữa điện tử - lỗ trống và hằng số liên kết điện tử - phonon lên trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình Falicov-Kimball mở rộng có tương tác điện tử - phonon. Bằng việc coi vai trò của tương tác Coulomb giữa điện tử - lỗ trống và tương tác điện tử - phonon như nhau, chúng tôi đã suy ra một hệ phương trình tự hợp cho phép xác định các tham số trật tự ngưng tụ exciton. Giải hệ phương trình tự hợp, chúng tôi đã biểu thị được sự phụ thuộc của tham số trật tự vào cường độ thế Coulomb và hằng số liên kết điện tử - phonon trong trạng thái cơ bản. Kết quả tính số cho thấy tương tác Coulomb và tương tác điện tử - phonon hỗ trợ nhau trong việc thiết lập pha ngưng tụ exciton. Giảm dần chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton của mô hình cũng được biểu thị. Kết quả cho thấy, với cường độ tương tác điện tử - phonon xác định, ta luôn tìm thấy trạng thái exciton ngưng tụ khi cường độ tương tác Coulomb có giá trị trong khoảng từ U_{c1} tới U_{c2} ngay cả khi $g = 0$. Khi tăng cường độ tương tác điện tử-phonon, vùng ngưng tụ exciton được mở rộng. Đặc biệt, nếu hằng số liên kết điện tử - phonon lớn hơn giá trị tới hạn thì trạng thái ngưng tụ exciton có thể được tìm thấy ngay cả khi không có tương tác Coulomb. Nếu tương tác Coulomb nhỏ thì trạng thái ngưng tụ có dạng BCS - như dạng ngưng tụ của các cặp Cooper. Ngược lại, trạng thái ngưng tụ sẽ có dạng BEC nếu tương tác Coulomb đủ mạnh. Khi $U < U_{c1}$, hệ ổn định trong trạng thái bán kim loại và ngược lại khi $U > U_{c2}$, hệ chuyển sang pha bán dẫn thông thường. Nhiệt độ tới hạn của quá trình chuyển pha ngưng tụ exciton tăng lên khi tăng cường độ tương tác điện tử - phonon. Tùy thuộc vào nhiệt độ và tương tác Coulomb, giao nhau BCS - BEC của trạng thái ngưng tụ exciton trong hệ sẽ được thiết lập. Những nghiên cứu kỹ

lượng hơn về ảnh hưởng của nhiệt độ lên trạng thái ngưng tụ exciton và sự chuyển giao BCS - BEC trong hệ sẽ là bài toán tiếp theo của chúng tôi.

Tài liệu tham khảo

- [1] N. F. Mott. The transition to the metallic state. *Philos. Mag.*, 6:287, 1961.
- [2] R. Knox. In F. Seitz and D. Turnbull, editors, *Solid State Physics*, page Suppl. 5 p. 100. Academic Press, New York, 1963.
- [3] S. A. Moskalenko and D. W. Snoke. *Bose-Einstein Condensation of Excitons and Biexcitons*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000.
- [4] B. Bucher, T. Park, J. D. Thompson, and P. Wachter. Thermodynamical signatures of an excitonic insulator. 2008.
- [5] Yevhen F. Suprunenko, Vadim Cheianov, and Vladimir I. Fal'ko. Phases of the excitonic condensate in two-layer graphene. *Phys. Rev. B*, 86:155405, 2012.
- [6] P. Wachter and B. Bucher. Exciton condensation and its influence on the specific heat. *Physica B*, 408:51, 2013.
- [7] D. Ihle, M. Pfafferoth, E. Burovski, F. X. Bronold, and H. Fehske. Bound state formation and nature of the excitonic insulator phase in the extended Falicov-Kimball model. *Phys. Rev. B*, 78:193103, 2008.
- [8] N. V. Phan, K. W. Becker, and H. Fehske. Spectral signatures of the BCS-BEC crossover in the excitonic insulator phase of the extended Falicov-Kimball model. *Phys. Rev. B*, 81:205117, 2010.
- [9] B. Zenker, D. Ihle, F. X. Bronold, and H. Fehske. Electron-hole pair condensation at the semimetal-semiconductor transition: A BCS-BEC crossover scenario. *Phys. Rev. B*, 85:121102(R), 2012.
- [10] C. Monney, E. F. Schwier, M. G. Garnier, N. Mariotti, C. Didiot, H. Beck, P. Aebi, C. Cercellier, J. Marcus, C. Battaglia, H. Berger, and A. N. Titov. Temperature-dependent photoemission on 1T-TiSe₂: Interpretation within the exciton condensate phase model. *Phys. Rev. B*, 81:155104, 2010.
- [11] P. Wachter, B. Bucher, and J. Malar. Possibility of a superfluid phase in a Bose condensed excitonic state. *Phys. Rev. B*, 69:094502, 2004.
- [12] B. Zenker, H. Fehske, and H. Beck. Fate of the excitonic insulator in the presence of phonons. *Phys. Rev. B*, 90:195118, 2014.
- [13] N. V. Phan, H. Fehske, and K. W. Becker. Excitonic resonances in the 2D extended Falicov-Kimball model. *Europhys. Lett.*, 95:17006, 2011.
- [14] Bernd Zenker, Dieter Ihle, Franz Xaver Bronold, and Holger Fehske. On the existence of the excitonic insulator phase in the extended Falicov-Kimball model: a SO(2)-invariant slave-boson approach. *Phys. Rev. B*, 81:115122, 2010.
- [15] B. Zenker, H. Fehske, H. Beck, C. Monney, and A. R. Bishop. Chiral charge order in 1T-TiSe₂: Importance of lattice degrees of freedom. *Phys. Rev. B*, 88:075138, 2013.

Vị trí năng lượng của các ion Lanthanide hóa trị hai trong vật liệu $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$

Location of energy level of the divalent Lanthanide ions in $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ phosphors

Hồ Văn Tuyên
Van-Tuyen Ho

*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Institute of Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam*

(Ngày nhận bài: 10/09/2018, ngày phản biện xong: 11/10/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Tóm tắt

Trong bài báo này, các mức năng lượng của các ion lanthanide hóa trị hai trong vật liệu $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ đã được tiên đoán bằng cách sử dụng mô hình ba thông số của Dorenbos. Vị trí các mức năng lượng của ion lanthanide hóa trị hai được xác định dựa vào phổ phát quang của ion Ce^{3+} cũng như năng lượng của dải truyền điện tích của ion Eu^{3+} trong cùng vật liệu $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Kết quả vị trí năng lượng của Eu^{2+} tính toán từ lý thuyết là phù hợp với kết quả thực nghiệm thu từ phổ phát quang của vật liệu $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$.

Từ khóa: $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$, Europium, Cerium, các mức năng lượng, truyền điện tích

Abstract

In this article, the energy levels of divalent lanthanide ions in $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ phosphors were predicted by using the three parameters model suggested by Dorenbos. The energy level location of the divalent lanthanide ions was determined based on the luminescence spectra of Ce^{3+} ion as well as the charge transfer energy of Eu^{3+} ion in the same compound of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$. The calculated energy by the three parameters model coincides with the experimental energy from the luminescence spectra of Eu^{2+} in $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ phosphor.

Keywords: $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$, Europium, Cerium, energy levels, charge transfer

Mở đầu

Nghiên cứu về vị trí các mức năng lượng của ion lanthanide (Ln) đã được thực hiện trong khoảng hơn một thập kỷ trở lại đây với nhiều công trình chi tiết của Dorenbos [1 - 3]. Kết quả nghiên cứu của Dorenbos đã đưa ra mô hình bán thực nghiệm giúp xác định các mức năng lượng của các ion lanthanide hóa trị hai (Ln^{2+}) cũng như hóa trị ba (Ln^{3+}) trong một hợp chất cụ thể. Việc áp dụng mô hình của Dorenbos đã được thực hiện trên những vật liệu tiềm năng như là các oxide

$\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$, Y_2BaZnO_5 , $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$, $\text{Gd}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$ [4, 5] và sulfide YPO_4 [2], các nghiên cứu này đã được giới thiệu trong những năm gần đây.

Để xác định được vị trí các mức năng lượng của các ion Ln^{2+} trong một hợp chất A cụ thể nào đó thì cần biết các năng lượng E_{CT} , $D(A)$ và E_{VC} . Trong đó, E_{CT} là năng lượng chuyển dời điện tử từ đỉnh vùng hóa trị lên trạng thái cơ bản $4f^n$ của ion Ln^{2+} . Giá trị này có thể thu được thông qua năng lượng truyền điện tích E^{CT} của ion Eu^{3+} trong cùng hợp chất A [6]. $D(A)$ là độ dịch chuyển đỏ,

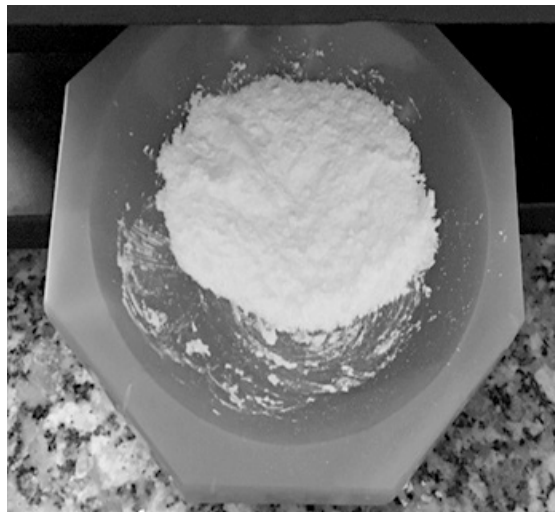
tức là sự hạ thấp của mức năng lượng $5d$ của ion lanthanide trong hợp chất A so với khi ở trạng thái ion tự do [1]. Cuối cùng, E_{VC} là năng lượng vùng cấm, giá trị năng lượng này có thể thu được từ phổ hấp thụ hoặc phổ kích thích exciton.

Các vật liệu nền chứa thành phần borate dùng để pha tạp các ion Ln có lợi thế về sự đơn giản trong việc thay đổi hợp thức vật liệu. Trong đó, strontium borate, $Sr_3B_2O_6$, đã được nghiên cứu rất nhiều trong hơn 15 năm qua với nhiều kết quả hướng đến ứng dụng cho vật liệu sử dụng trong công nghệ chiếu sáng. Hiện nay, vật liệu này vẫn tiếp tục nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học thể hiện qua nhiều nghiên cứu được công bố trong năm 2017 và 2018 [7 - 9]. Tuy nhiên, chưa thấy công bố nào đề cập đến vị trí các mức năng lượng trạng thái hóa trị hai của các ion lanthanide trong hệ vật liệu này. Nhóm nghiên cứu của chúng tôi cũng đã giới thiệu một số kết quả về tính chất quang của Eu^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} cũng như quá trình truyền năng lượng giữa một số tâm đất hiếm trong hệ vật liệu $Sr_3B_2O_6$ trong các công bố trước đây [10 - 12]. Do đó, để mở rộng vấn đề nghiên cứu cho hệ vật liệu $Sr_3B_2O_6$, mục tiêu của nghiên cứu này là xây dựng được sơ đồ vị trí mức năng lượng của trạng thái $4f^n$ và $4f^{n-1}5d$ của ion Ln^{2+} trong mạng nền $Sr_3B_2O_6$ chế tạo bằng phương pháp nỏ dung dịch.

Thực nghiệm

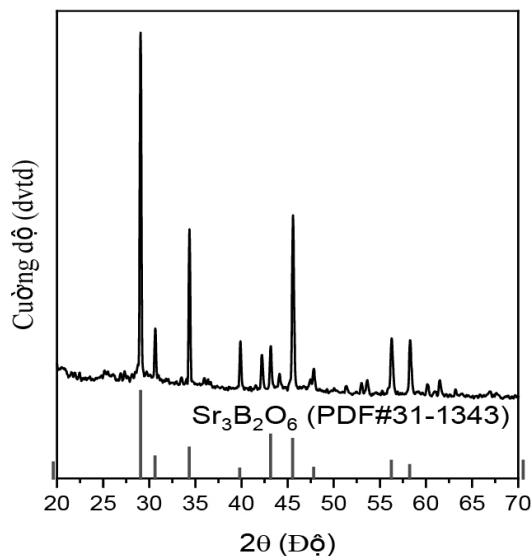
Các vật liệu $Sr_3B_2O_6$ pha tạp ion Ln sử dụng trong nghiên cứu này được chế tạo bằng phương pháp nỏ dung dịch sử dụng urê làm nhiên liệu cháy. Ba mẫu $Sr_3B_2O_6$ lần lượt pha tạp Ce^{3+} (1mol%), Eu^{3+} (1mol%) và Eu^{2+} (1mol%) được tổng hợp từ các tiền chất ban đầu bao gồm strontium nitrate $Sr(NO_3)_2$ (Merck), acid boric H_3BO_3 (AR), europium nitrate $Eu(NO_3)_3$ (Sigma) và cerium nitrate $Ce(NO_3)_3$ (Sigma). Các dung dịch chứa các hợp chất thành phần được trộn theo tỉ lệ hợp thức, sau đó được thêm urê NH_4N_2O (AR) với lượng 5% so với khối lượng mẫu. Urê đóng vai trò vừa là nhiên liệu cháy để tạo ra nhiệt độ thích hợp cho quá trình tạo pha vật liệu. Dung

dịch được khuấy và gia nhiệt đồng thời ở $70^\circ C$ trong thời gian khoảng 2 giờ để tạo gel. Tiếp theo, gel sau khi sấy khô ở nhiệt độ $60^\circ C$ được đưa vào lò nung ở nhiệt độ $600^\circ C$ trong thời gian khoảng 5 phút để quá trình nỏ xảy ra, sản phẩm thu được ở dạng bột màu trắng (Hình 1).



Hình 1. Sản phẩm sau quá trình nỏ

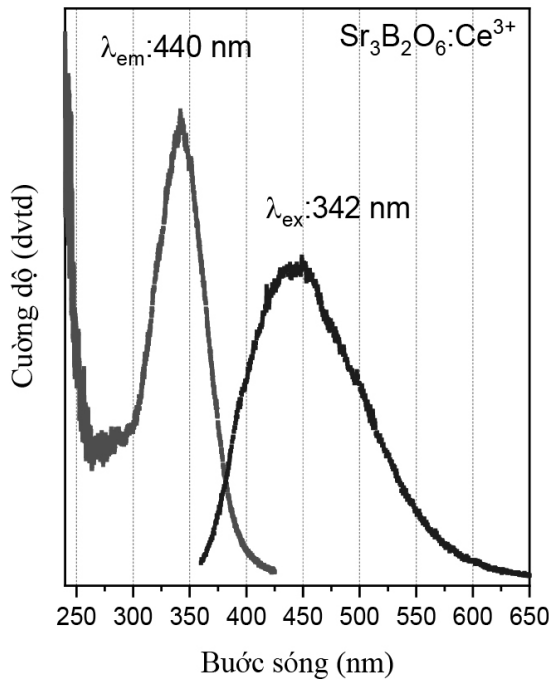
Mẫu sau khi chế tạo được khảo sát cấu trúc bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Bruker D8 - Advance (Germany). Tính chất quang và các giá trị năng lượng được tính từ các phép đo phổ phát quang (PL) và kích thích phát quang (PLE) thực hiện trên hệ đo FL3-22 (Horiba Jobin - Yvon).



Hình 2. Nhiễu xạ tia X của mẫu $Sr_3B_2O_6:Eu^{3+}$

Kết quả và thảo luận

Kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu $Sr_3B_2O_6:Eu^{3+}$ được trình bày trên Hình 2. Kết quả các đỉnh nhiễu xạ tia X của mẫu đều khớp với các vị trí đỉnh của pha $Sr_3B_2O_6$ (PDF#31-1343). Như vậy, với điều kiện công nghệ chế tạo đã chọn vật liệu tạo pha tốt, ổn tại pha $Sr_3B_2O_6$ duy nhất thuộc cấu trúc rhombohedral.



Hình 3. Phổ PL và PLE của $Sr_3B_2O_6:Ce^{3+}$

Trên Hình 3 là phổ PL của mẫu $Sr_3B_2O_6:Ce^{3+}$ kích thích bằng bức xạ có bước sóng 342 nm và PLE thu tại bước sóng 440 nm ở nhiệt độ phòng. Phổ PL có dạng dải rộng kéo dài từ 350 - 600 nm với cực đại vào khoảng 440 nm. Phổ PLE kéo dài từ 260 - 400 nm vị trí của cực đại kích thích nằm ở bước sóng 342 nm tương ứng với năng lượng 3,625 eV. Đây là giá trị năng lượng điện tử chuyển từ trạng thái cơ bản $4f^n$ lên trạng thái $4f^{n-1}5d$ của ion Ce^{3+} trong mạng nền $Sr_3B_2O_6$. Theo mô hình của Dorenbos, giá trị năng lượng $E(Ln^{3+}, A)$ của điện tử khi chuyển từ trạng thái cơ bản $4f^n$ lên trạng thái kích thích $4f^{n-1}5d$ của ion lanthanide hóa trị 3 trong hợp chất A liên hệ với năng lượng của nó khi ở trạng thái ion tự do $E(Ln^{3+}, Free)$ đã biết và độ dịch chuyển $D(Ln^{3+}, A)$ thông qua biểu thức như sau [1]:

$$E(Ln^{3+}, A) = E(Ln^{3+}, Free) - D(Ln^{3+}, A) \quad (1)$$

Áp dụng phương trình (1) với giá trị đã biết

gồm có $E(Ce^{3+}, Free) = 6,12$ eV (49340 cm^{-1}) và $E(Ce^{3+}, Sr_3B_2O_6) = 3,63$ eV suy ra được giá trị $D(Ln^{3+}, Sr_3B_2O_6) = 2,49$ eV. Đây là năng lượng dịch chuyển D của ion Ln^{3+} trong vật liệu $Sr_3B_2O_6$.

Bên cạnh đó, độ dịch chuyển D của các ion Ln^{2+} và Ln^{3+} trong cùng một hợp chất A liên hệ với nhau thông qua biểu thức:

$$D(Ln^{2+}, A) = 0,64.D(Ln^{3+}, A) - 0,233 \quad (2)$$

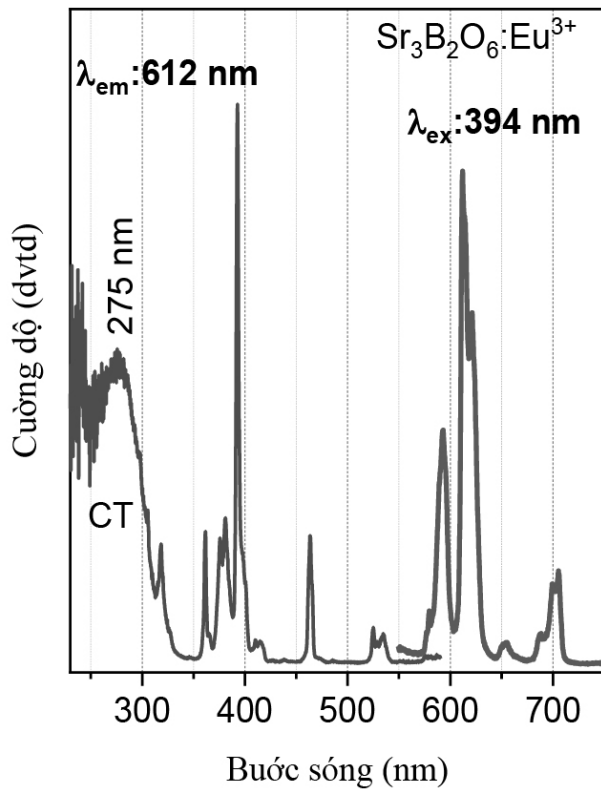
Áp dụng phương trình (2), giá trị năng lượng dịch chuyển D của mức $5d$ của ion Ln^{2+} trong vật liệu $Sr_3B_2O_6$ sẽ được xác định $D(Ln^{2+}, A) = 1,36$ eV. Với giá trị $D(Ln^{2+}, A)$ này, năng lượng của điện tử chuyển dời từ trạng thái cơ bản $4f^n$ lên trạng thái kích thích $4f^{n-1}5d$ của ion lanthanide hóa trị 2 $E(Ln^{2+}, A)$ hoàn toàn xác định được bằng biểu thức theo sau đây:

$$E(Ln^{2+}, A) = E(Ln^{2+}, Free) - D(Ln^{2+}, A) \quad (3)$$

Với $E(Ln^{2+}, Free)$ là giá trị năng lượng của ion Ln^{2+} tự do đã biết. Với phương trình (3), hoàn toàn xác định được năng lượng $E(Ln^{2+}, Sr_3B_2O_6)$ (để đơn giản ta kí hiệu thành E_{fd}) cho tất cả các ion Ln^{2+} , kết quả chỉ ra trên Bảng 1.

Bảng 1. Giá trị năng lượng E_{fd} , E_{vf} và E_{5d} đối với nền $Sr_3B_2O_6$

| n | E_{fd} (eV) | E_{vf} (eV) | E_{5d} (eV) |
|-----|---------------|---------------|---------------|
| 1 | -2,32 | 9,69 | 7,37 |
| 2 | -1,02 | 8,37 | 7,34 |
| 3 | 0,18 | 7,15 | 7,33 |
| 4 | 0,56 | 6,77 | 7,33 |
| 5 | 0,59 | 6,74 | 7,32 |
| 6 | 1,62 | 5,71 | 7,33 |
| 7 | 2,84 | 4,50 | 7,34 |
| 8 | -0,49 | 8,82 | 8,32 |
| 9 | 0,55 | 7,62 | 8,17 |
| 10 | 1,11 | 6,78 | 7,89 |
| 11 | 1,14 | 6,73 | 7,86 |
| 12 | 1,08 | 6,93 | 8,00 |
| 13 | 1,81 | 6,17 | 7,97 |
| 14 | 3,08 | 4,97 | 8,05 |



Hình 4. Phổ PL và PLE của mẫu $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$

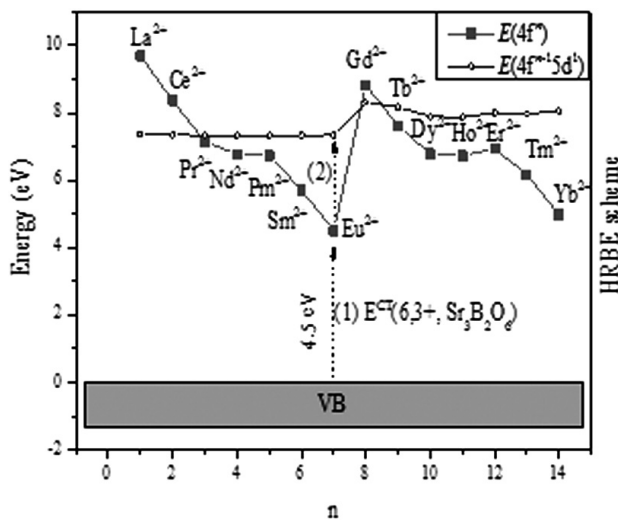
Để có thể xác định được vị trí các mức năng lượng của trạng thái $4f^n$ cũng như $4f^{n-1}5d$ so với đỉnh vùng hóa trị của vật liệu thì ngoài giá trị năng lượng dịch chuyển $D(\text{Ln}^{2+}, A)$ đã có, một giá trị năng lượng khác cần phải biết là E_{vf} . Đây là giá trị năng lượng điện tử chuyển từ đỉnh vùng hóa trị của mạng nền lên trạng thái cơ bản của cấu hình $4f^n$ của ion Ln^{2+} . Năng lượng này đối với ion Eu^{2+} đã được chứng minh có giá trị tương đương với năng lượng chuyển dời điện tích (E^{CT}) của ion Eu^{3+} trong cùng mạng nền [6]. Phép đo phổ kích thích phát quang của ion Eu^{3+} cho phép dễ dàng xác định được giá trị E^{CT} cũng chính là giá trị E_{vf} của ion Eu^{2+} trong vật liệu. Phổ PLE thu tại bức xạ 612 nm và PL dưới kích thích 394 nm của $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ được trình bày trên Hình 4. Các bức xạ vạch hẹp trong vùng từ 320 - 580 nm thuộc về các chuyển dời kích thích từ cấu hình 7F_1 lên các mức cao của ion Eu^{3+} , trong khi đó các đỉnh trong vùng 570 - 750 nm thuộc về các chuyển dời phát xạ ${}^5D_0 - {}^7F_j$. Dải rộng ở 250 - 312 nm trên phổ PLE đặc trưng cho quá trình truyền điện tích giữa Eu^{3+} với mạng nền có cực

đại ở 275 nm, từ đây tính được giá trị $E^{CT}=4,50$ eV (chuyển dời 1 trong Hình 5).

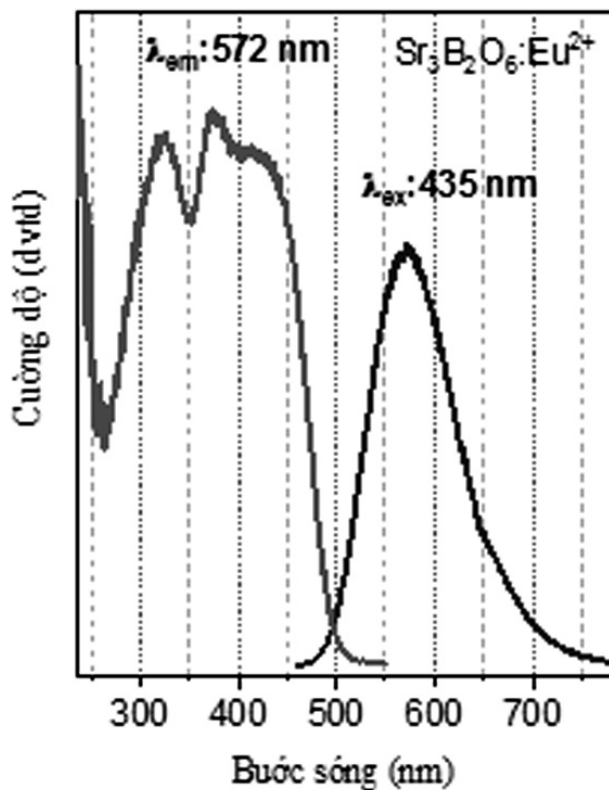
Một khi biết được giá trị E^{CT} của ion Eu^{3+} thì hoàn toàn có thể biết được các giá trị E_{vf} của các ion Ln^{2+} trong cùng hợp chất thông qua mối liên hệ sau đây [6].

$$E_{vf}(\text{Ln}^{2+}, A) = E^{CT}(\text{Eu}^{3+}, A) + \Delta E^{CT}(\text{Eu}^{3+}, \text{Ln}^{3+}) \quad (4)$$

Trong đó, $\Delta E^{CT}(\text{Eu}^{3+}, \text{Ln}^{3+})$ không phụ thuộc vào hợp chất và có giá trị tương ứng với từng ion lanthanide được tra từ tài liệu [6]. Sử dụng phương trình (4), kết quả E_{vf} của các ion lanthanide khác trong vật liệu cũng được trình bày trên Bảng 1. Chọn mức 0 eV ứng với vị trí đỉnh của vùng hóa trị, kết hợp với giá trị E_{vf} và E_{fd} sẽ thu được giá trị mức năng lượng $4f^{n-1}5d$ (E_{5d}) như trên Bảng 1. Các thông số này cho phép xây dựng nên giản đồ năng lượng như trong Hình 5. Từ Hình 5 dễ nhận thấy khoảng cách giữa mức $4f^{n-1}5d$ và $4f^n$ của một số ion lanthanide thường được pha tạp như là Tb, Dy, Nd tương đối bé, do đó xác suất để điện tử hồi phục nhiệt từ mức $4f^{n-1}5d$ về mức cơ bản $4f^n$ là lớn khi ở nhiệt độ phòng. Điều này dẫn đến khó quan sát được các bức xạ thuộc trạng thái hóa trị 2 trong các ion này ở nhiệt độ phòng. Trên thực tế, các bức xạ thường quan sát được của những ion này ở nhiệt độ phòng là ở trạng thái hóa trị 3. Ngược lại, khoảng cách này là lớn đối với ion Eu^{2+} nên ta có thể quan sát được bức xạ này, với kết quả tính toán từ mô hình thì giá trị năng lượng này vào khoảng 2,84 eV. Để kiểm tra giá trị năng lượng này, phổ kích thích phát quang của $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ thu tại bức xạ 572 nm được trình bày trên Hình 6. Phổ kích thích phát quang của Eu^{2+} có dạng dải rộng đặc trưng với cực đại thấp nhất (đỉnh kích thích có bước sóng lớn nhất) của chuyển dời $f-d$ ở 435 nm (chuyển dời 2 trên Hình 5) tương ứng với năng lượng vào khoảng 2,85 eV. Kết quả thực nghiệm này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính toán từ lý thuyết 2,84 eV với sai số vào khoảng 0,4%.



Hình 5. Giản đồ các mức năng lượng của trạng thái cơ bản $4f^n$ và trạng thái kích thích $4f^{n-1}5d$ thấp nhất của ion lanthanide hóa trị hai



Hình 6. Phổ PL và PLE của mẫu $Sr_3B_2O_6:Eu^{2+}$

Kết luận

Hệ mẫu gồm các vật liệu $Sr_3B_2O_6:Eu^{3+}$ (1 mol%), $Sr_3B_2O_6:Eu^{2+}$ (1 mol%), và $Sr_3B_2O_6:Ce^{3+}$ (1 mol%), được chế tạo thành công bằng phương pháp nổ. Áp dụng mô hình năng lượng của Dorenbos đã xây dựng được sơ đồ năng lượng

cho tất cả các ion lanthanide hóa trị hai trong vật liệu $Sr_3B_2O_6$. Kết quả quan sát bằng thực nghiệm đối ion Eu^{2+} là phù hợp với kết quả tính toán từ lý thuyết của mô hình.

Tài liệu tham khảo

- [1] P. Dorenbos, The $4f^n-4f^{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides, *Journal of Luminescence* 91 (2000) 91-106.
- [2] A.J.J. Bos, P. Dorenbos, A. Bessière, B. Viana, Lanthanide energy levels in YPO_4 , *Radiation Measurements*, 43 (2008) 222-226.
- [3] P. Dorenbos, The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds, *Journal of Luminescence*, 91 (2000) 155-176.
- [4] A.M. Srivastava, S.J. Camardello, P. Dorenbos, M.G. Brik, Vacuum referred binding energy scheme for rare earth ions in RE_2BaZnO_5 [RE = Y, Gd, La], *Optical Materials*, 70 (2017) 57-62.
- [5] Z.-J. Zhang, W. Yang, Luminescence characteristic of RE (RE = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy) and energy levels of lanthanide ions in $Gd_5Si_3O_{12}N$, *Solid State Sciences*, 72 (2017) 64-70.
- [6] P. Dorenbos, Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15 (2003) 8417-8434.
- [7] H. Liu, Z. Guo, Ce^{3+} and Dy^{3+} doped $Sr_3B_2O_6$: Solid state synthesis and tunable luminescence, *Journal of Luminescence*, 187 (2017) 181-185.
- [8] S. Khursheed, V. Kumar, V.K. Singh, J. Sharma, H.C. Swart, Optical properties of $Sr_3B_2O_6:Dy^{3+}$ /PMMA polymer nanocomposites, *Physica B: Condensed Matter*, (2017).
- [9] K.-W. Chae, T.-R. Park, C. Cheon, II, J.S. Kim, Persistent luminescence of RE^{3+} co-doped $Sr_3B_2O_6:Eu^{2+}$ yellow phosphors (RE = Nd, Gd, Dy), *Journal of Luminescence*, 194 (2018) 649-655.
- [10] T. Ho Van, S. Nguyen Manh, Q. Vu Xuan, S. Bounyavong, Photoluminescence and thermoluminescence characteristics of $Sr_3B_2O_6:Eu^{2+}$ yellow phosphor, *Luminescence*, 31 (2015) 1103-1108.
- [11] H.V. Tuyen, N.M. Son, V.X. Quang, Structural behavior and Judd–Ofelt intensity parameter of $Sr_3B_2O_6:Eu^{3+}$ phosphor, *International Journal of Modern Physics B*, 29 (2015) 1550235.
- [12] H.V. Tuyen, M.S. Nguyen, Luminescence properties and energy transfer of $Tb^{3+}-Eu^{3+}$ co-doped $Sr_3B_2O_6$ phosphors, *International Journal of Modern Physics B*, 31 (2017) 1750128.

Một số tính chất của thanh nano ZnO chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

Some properties of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method

Trần Thị Hà^a, Nguyễn Thị Diệu Thu^a, Dư Thị Xuân Thảo^a, Lê Đắc Tuyên^a, Nguyễn Mạnh Hồng^b, Mai Hồng Hạnh^b, Phạm Văn Thành^b, Sái Công Doanh^b, Hồ Khắc Hiếu^c, Nguyễn Việt Tuyên^{b,*}

Ha Tran^a, Dieu Thu Nguyen^a, Xuan Thao Du^a, Dac Tuyen Le^a, Manh Hong Nguyen^b, Hong Hanh Mai^b, Van Thanh Pham^b, Cong Doanh Sai^b, Khắc Hiếu Hồ^c, Viet Tuyen Nguyen^{b,*}

^aKhoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam
Faculty of Basic Sciences, Hanoi University of Mining and Geology, Duc Thang, Tu Liem, Hanoi, Vietnam

^bKhoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mở Địa chất, Đức Thắng, Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam
Faculty of Physics, VNU University of Science – Hanoi, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

^cViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Institute of Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 6/10/2018, ngày phản biện xong: 15/10/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả về việc chế tạo các thanh nano ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt. Ảnh hưởng của nồng độ tiền chất lên cấu trúc nano ZnO đã được nghiên cứu chi tiết bằng các phép đo như nhiễu xạ tia X, tán xạ Raman, kính hiển vi điện tử quét cũng như phổ huỳnh quang. Các kết quả cho thấy sản phẩm dạng thanh nano ZnO tinh khiết với đường kính, chiều dài khá đồng đều, mật độ cao có thể thu được khi phát triển tinh thể trong dung dịch ở nồng độ 0,05 M. Các thanh nano thu được có đường kính trung bình khoảng 400 nm khi chế tạo trong 5h. Các dây nano đã chế tạo có chất lượng tinh thể tốt và được chứng minh bằng đỉnh huỳnh quang mạnh ứng với chuyển mức vùng - vùng ở bước sóng 380 nm.

Từ khóa: Thanh nano, ZnO, thủy nhiệt, hiệu ứng galvanic.

Abstract

In this paper, we present the results of synthesis ZnO nanorods by hydrothermal method. The effect of precursor concentration on the structure of ZnO nanorods was investigated by X-ray diffraction, Raman scattering, scanning electron microscopy and fluorescence spectroscopy. The results show that nano product in form of ZnO nanorods with uniform diameter and length, at high density can be obtained when growing nanorods at concentration of 0,05 M. The average diameter of ZnO nanorods is 400 nm when the growing time is fixed at 5 hours. The as-prepared nanorods are pure with high crystal quality as shown by strong band to band transmission in photoluminescence spectra of ZnO nanorods at 380 nm.

Keywords: Nanorods, ZnO, hydrothermal, Galvanic effect.

Giới thiệu

Vật liệu bán dẫn đã và đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu rộng rãi của các nhà khoa học trong và ngoài nước nhờ những ứng dụng to lớn của nó trong công nghệ và cuộc sống. Vật liệu ZnO là chất bán dẫn thuộc nhóm A^{II}B^{VI} có nhiều tính chất quý báu như: độ rộng vùng cấm lớn (khoảng 3,4 eV ở nhiệt độ phòng), chuyển mức điện tử thẳng cho hiệu suất lượng tử phát quang cao, năng lượng liên kết exciton lớn (khoảng 60meV)... ZnO đã và đang được sử dụng trong chế tạo linh kiện như: điốt phát quang, photodiode làm việc trong vùng phổ tử ngoại gần ở nhiệt độ phòng, màn hiển thị, bộ lọc sóng âm, điện cực trong suốt trong pin mặt trời [1 - 7]... Hiện nay, có nhiều nghiên cứu tập trung vào việc tổng hợp vật liệu ZnO cấu trúc nano bởi nó có những tính chất kì lạ, vượt trội so với các tính chất của vật liệu khối mà người ta nghiên cứu trước đó.

Đặc biệt, trong những năm gần đây, các nhà khoa học trên thế giới đang tập trung nghiên cứu cấu trúc nano một chiều (1D) của vật liệu ZnO do những cấu trúc này có nhiều tiềm năng trong việc chế tạo một thế hệ linh kiện mới. Cấu trúc dây nano ZnO có thể chế tạo bằng nhiều phương pháp như bốc bay, thủy nhiệt, sol - gel... [8, 9]. Tuy nhiên, không có nhiều phương pháp có thể cho các dây nano mọc định hướng trên đế. Hơn nữa, để tạo ra các cấu trúc dây nano mọc thẳng, định hướng của ZnO, chúng ta cần một số loại đế đơn tinh thể và có thể cần thêm nhiệt độ ủ cao, những yêu cầu này làm hạn chế khả năng ứng dụng của các cấu trúc dây nano định hướng của ZnO.

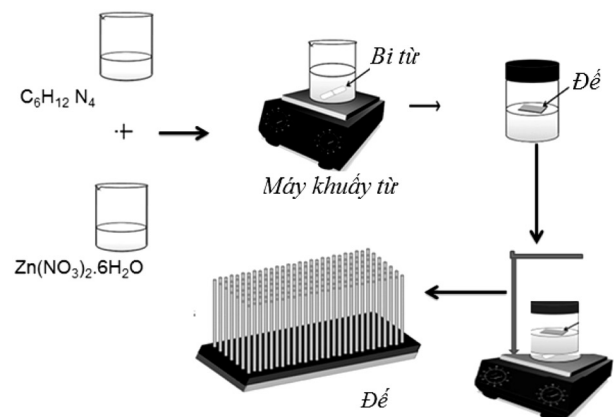
Các phương pháp chế tạo dựa trên dung dịch rất thích hợp cho việc sản xuất công nghiệp vì chúng có nhiệt độ thấp, nhiệt độ chế tạo thấp, không cần lớp mầm và thân thiện môi trường. Để phát triển các thanh nano ZnO trên các loại đế khác nhau, một lớp mầm thường được phủ lên đế để nâng cao mật độ và sự liên kết của các thanh nano. Mầm là các tinh thể nano ZnO, thường được chế tạo bằng phương pháp sol - gel hoặc sputtering. Để đảm

bảo sự kết dính các hạt này lên bề mặt đế, lớp mầm thường phải được ủ ở nhiệt độ cao.

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng một phương pháp thủy nhiệt có sử dụng hiệu ứng pin galvanic để chế tạo các dây nano ZnO trên đế đồng với ưu điểm là đơn giản và hiệu quả, kinh tế.

Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt và nồng độ tiền chất lên cấu trúc nano ZnO đã được nghiên cứu chi tiết bằng các phép đo như nhiễu xạ tia X, tán xạ Raman, kính hiển vi điện tử quét và phép đo tán xạ năng lượng cũng như phổ huỳnh quang.

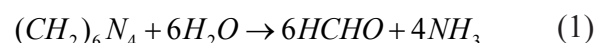
Thực nghiệm



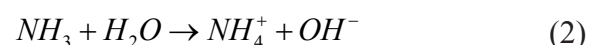
Hình 1. Qui trình chế tạo dây nano ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt có sử dụng hiệu ứng pin Galvanic

Nitrat kẽm ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) và hexamethylene-tetramine (HMT- $C_6H_{12}N_4$) với các nồng độ 0,025; 0,050 và 0,080 M (nồng độ bão hòa ở 20°C) với số mol tương đương được sử dụng làm tiền chất. Đế được treo trong dung dịch với bề mặt đế mọc các dây nano ZnO được quay xuống. Dung dịch được giữ ở nhiệt độ 90°C trong 5h.

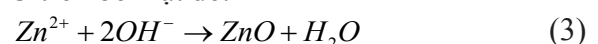
HMT đầu tiên phản ứng với nước để tạo thành amoni theo phương trình (1):



Sau đó ammonium phản ứng với nước để tạo thành các ion amoni và hydroxit theo phương trình phản ứng:



Hydroxit phản ứng với các ion kẽm để tạo ZnO trên bề mặt đế:

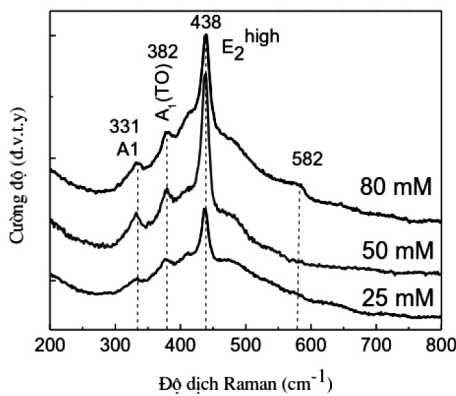


Để được sử dụng trong bài báo này là để đồng các tấm bằng mạch in. Sau khi được rửa và làm sạch lớp oxide trên bề mặt bằng dung dịch HCl 5%, cồn và nước cất, tấm bằng mạch in sẽ được bọc một lớp giấy nhôm. Phần chính giữa để được để trống là nơi các thanh ZnO sẽ được mọc. Hiệu ứng pin Galvanic giữa để Cu với lớp nhôm sẽ tăng cường quá trình tạo mầm và kết tinh của các dây nano ZnO. Sau khi chế tạo, mẫu được rửa bằng nước cất và cồn, làm khô trong không khí.

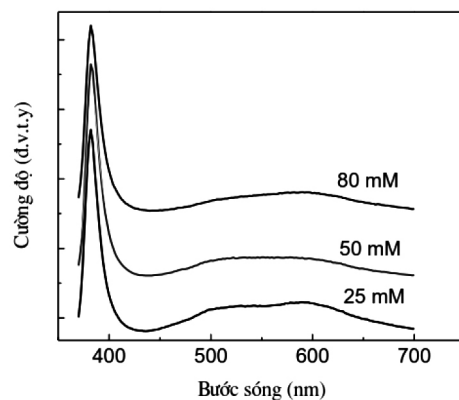
Kết quả và thảo luận

Hình 2 là phổ Raman của các mẫu vật liệu thu được khi chế tạo với nồng độ tiền chất là 0,025M; 0,05 và 0,08 trong 5h. Trong tất cả các phổ thu được đều xuất hiện đỉnh E2^{High} (ở 438 cm⁻¹) liên quan đến dao động của mạng O. Ngoài 2 đỉnh chính này phổ Raman của các mẫu còn xuất hiện thêm 1 số đỉnh có cường độ

nhỏ nhưng cũng đều phù hợp với các công bố trước đây về vật liệu ZnO. Ví dụ như đỉnh ở 382 cm⁻¹ là mode A1(TO), đỉnh ở 331 cm⁻¹ liên quan đến đối xứng A1 [10]. Tuy nhiên mẫu chế tạo với nồng độ 50 mM các đỉnh tán xạ Raman có độ sắc nét cao hơn, phản ánh rằng mẫu chế tạo với nồng độ 50 mM có chất lượng kết tinh tốt hơn ở các nồng độ khác. Điều này có thể là do nồng độ thấp sẽ làm số lượng mầm được hình thành trong giai đoạn đầu tiên không cao, có định hướng không tốt làm ảnh hưởng đến quá trình phát triển của các dây nano ở giai đoạn tiếp theo và làm cho chất lượng tinh thể của mẫu thu được ở nồng độ 0,025M không cao. Mẫu chế tạo ở nồng độ 0,08 M (nồng độ bão hòa) có tốc độ phát triển tinh thể lớn nên dẫn đến tinh thể có thể chứa nhiều sai hỏng. Điều này được thể hiện ở nền phổ Raman cao đối với các mẫu chế tạo ở nồng độ 0,025 và 0,08 M.



Hình 2. Phổ Raman của các dây nano ZnO chế tạo với các nồng độ tiền chất khác nhau.



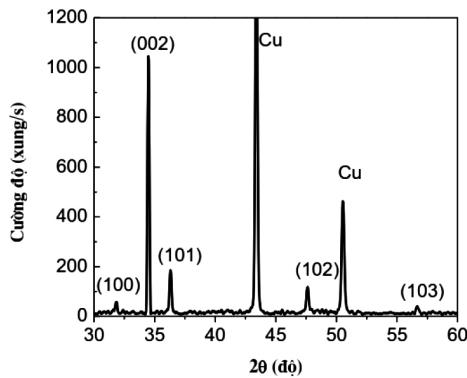
Hình 3. Phổ huỳnh quang của các dây nano ZnO chế tạo với các nồng độ tiền chất khác nhau

Hình 3 là phổ huỳnh quang của các dây nano ZnO chế tạo ở các nồng độ tiền chất khác nhau. Phổ huỳnh quang của vật liệu ZnO thường gồm 2 đỉnh, một ở vùng bước sóng 380 nm ứng với chuyển mức vùng - vùng và một đỉnh rộng ở vùng 450 - 650 nm ứng với các chuyển mức tâm sâu liên quan đến các sai hỏng trong mạng tinh thể ZnO như nút khuyết oxy, kẽm điền kẽ... Cường độ tương đối giữa 2 đỉnh này là một thông số thường được sử dụng để đánh giá chất lượng tinh thể của mẫu ZnO. Phổ huỳnh quang trong Hình 3 cho thấy, cường độ tương đối của đỉnh 380 nm và

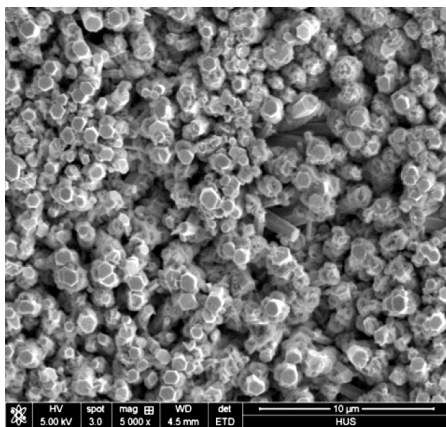
đỉnh vùng 500 nm đạt cực đại ứng với mẫu chế tạo với nồng độ tiền chất là 0,05 M. Các mẫu chế tạo với nồng độ khác thể hiện đỉnh huỳnh quang ở vùng bước sóng xanh khá mạnh, chứng tỏ các sai hỏng trong vật liệu thu được có mật độ khá lớn. Các kết quả đo huỳnh quang là thống nhất với kết quả đo Raman đã trình bày.

Kết quả nhiễu xạ tia X cũng cho thấy sản phẩm thu được là ZnO tinh khiết. Giảm đồ nhiễu xạ của mẫu chế tạo với nồng độ 0,05 M được cho trong Hình 4. Giảm đồ này cho thấy vật liệu ZnO thu được có định hướng ưu tiên theo hướng (002).

Tất cả các đỉnh nhiễu xạ thu được đều khớp với giản đồ chuẩn của ZnO mạng lục giác wurtzite. Hằng số mạng của mẫu thu được là $a = 0,324$ nm và $c = 0,522$ nm, khớp với các công bố trước đây về vật liệu ZnO [11, 12].



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ZnO chế tạo với nồng độ tiền chất là 0,08 M.



Hình 5. Ảnh SEM của các dây nano ZnO thu được với nồng độ tiền chất là 0,08 M.

Ảnh SEM của các dây nano ZnO đã chế tạo được cho trong Hình 5. Các dây nano thu được có định hướng ưu tiên vuông góc với đế, mật độ dây thu được lớn, với đường kính thay đổi trong khoảng từ 50 - 400 nm.

Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công các dây nano ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với hiệu ứng Galvanic. Các dây nano thu được có chất lượng tốt nhất khi chế tạo trong 5h với nồng độ tiền chất là 0,05 M. Các dây nano ZnO có cấu trúc lục giác, mật độ cao, đường kính 50 - 400 nm. Chất lượng tinh thể của các dây đã chế tạo được chứng minh bằng đỉnh Raman đặc trưng cho vật

liệu ZnO và đỉnh huỳnh quang ứng với chuyển mức vùng - vùng ở bước sóng 380 nm. Các dây nano đã chế tạo bằng phương pháp này có tiềm năng mở rộng qui mô chế tạo để ứng dụng trong các lĩnh vực sensor và điện tử giá thành rẻ.

Tài liệu tham khảo

- [1] J.-H. Choy, E.-S. Jang, J.-H. Won, J.-H. Chung, D.-J. Jang, and Y.-W. Kim, Soft Solution Route to Directionally Grown ZnO Nanorod Arrays on Si Wafer; Room-Temperature Ultraviolet Laser, *Adv. Mater.* 15(22) (2003) 1911–1914.
- [2] C. Soci A. Zhang, B. Xiang, S.A. Dayeh, D.P.R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, D. Wang, ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain, *Nano Lett.*, 7(4) (2007) 1003–1009.
- [3] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, —Nanowire dye-sensitized solar cells, *Nat Mater*, 4(6) (2005) 455–459.
- [4] J. A. Anta, E. Guillén, and R. Tena-Zaera, ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 116(21) (2012) 11413–11425.
- [5] T.-J. Hsueh, C.-L. Hsu, S.-J. Chang, and I.-C. Chen, Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors, *Sensors Actuators B Chem.*, 126(2) (2007) 473–477.
- [6] S. N. Sarangi, S. Nozaki, and S. N. Sahu, ZnO nanorod-based non-enzymatic optical glucose biosensor, *J. Biomed. Nanotechnol.*, 11(6) (2015) 988–996.
- [7] Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska and Teofil Jesionowski, Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review, *Materials* 7 (2014) 2833–2881.
- [8] S. S. Low, M. T. T. Tan, H.-S. Loh, P. S. Khiew, and W. S. Chiu, Facile hydrothermal growth graphene/ZnO nanocomposite for development of enhanced biosensor, *Anal. Chim. Acta*, 903 (2016) 131–141.
- [9] S. Nozaki, S. N. Sarangi, K. Uchida, and S. N. Sahu, Hydrothermal Growth of Zinc Oxide Nanorods and Glucose-Sensor Application, *Soft Nanosci. Lett.*, 3 (2013) 23–26.
- [10] R. Zhang, P.-G. Yin, N. Wang, and L. Guo, Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods, *Solid State Sci.*, 11(4) (2009) 865–869.
- [11] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Zinc oxide (ZnO) crystal structure, lattice parameters, in *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999, pp. 1–5.
- [12] Z. L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys. Condens. Matter*, 16(25) (2004) R829 – R858.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được Bộ giáo dục và đào tạo hỗ trợ thông qua đề tài mã số B2018-MDA-01-CtrVL.

Thành phần hóa học chủ yếu của một số loài thực vật thuộc chi Viễn chí (*Polygala*)

Major chemical components of *Polygala* medicinal plants

Nguyễn Huỳnh Phương Thảo^a, Nguyễn Thành Trung^b, Nguyễn Huy Thuần^{b,*}
Phuong-Thao Nguyen^a, Thanh-Trung Nguyen^b, Huy-Thuan Nguyen^{b,*}

^aKhoa Dược, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

^bViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

(Ngày nhận bài: 23/10/2018, ngày phản biện xong: 25/10/2018, ngày chấp nhận đăng: 30/11/2018)

Tóm tắt

Chi Viễn chí (*Polygala*) được coi là một chi tương đối lớn trong họ Viễn chí (*Polygalaceae*) với khoảng 500 loài khác nhau. Dựa trên sự đa dạng về thành phần loài trong chi mà đã có rất nhiều công trình nghiên cứu được thực hiện, từ đó xác định được trong chi có các hoạt chất quý như flavonoid, saponin triterpen, các hợp chất xanthon, polysaccharid, các hợp chất phenolic và một số hợp chất khác có tác dụng dược lý. Bài viết này trình bày khái quát về một số thành phần hóa học chính của một số loài tiêu biểu trong chi *Polygala*.

Từ khóa: *Polygala*, Viễn chí, flavonoid, xanthone, thành phần hóa học.

Abstract

Polygala is considered to be a relatively large genus in the *Polygalaceae* family which contains approximately 500 different species. Many studies have been conducted on this genus based on its variety and the results showed that it contains a lot of precious compounds such as flavonoids, saponins triterpenes, xanthones, polysaccharides, phenolic compounds and some other compounds which have pharmacological effects. This study reviews several major chemical components of typical *Polygala* species.

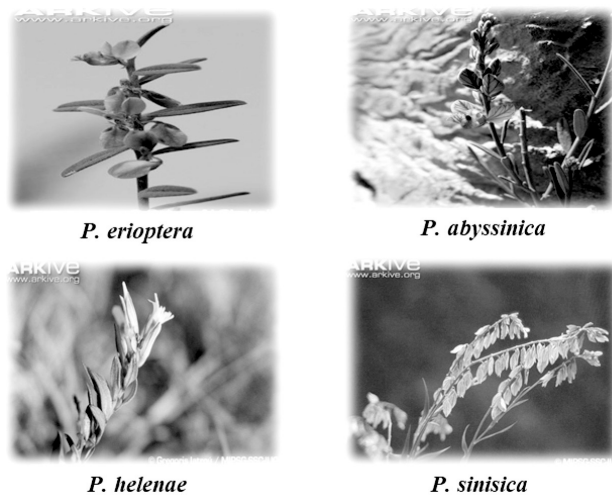
Keywords: *Polygala*, chemical components, flavonoid, xanthone.

I. Giới thiệu

Chi Viễn chí (*Polygala*) là một chi tương đối lớn và đa dạng trong họ Viễn chí (*Polygalaceae*) với khoảng 500 loài đã được tìm thấy. Tất cả các loài đều là cây thân thảo, phân bố rải rác ở các vùng có khí hậu nhiệt đới, cận nhiệt đới và vùng khí hậu ôn đới ẩm trù New Zealand. Tuy nhiên, nơi phân bố chính của các loài trong chi lại ở các vùng Trung - Nam Mỹ, Bắc Mỹ và Nam Phi với sự đa dạng loài nhiều nhất so với các nơi khác trên thế giới. Ở châu Á, các loài thuộc chi

Polygala được tìm thấy nhiều ở Việt Nam, Trung Quốc, Đài Loan và Nhật Bản [1]. Ở Việt Nam hiện đã tìm thấy 24 loài thuộc chi *Polygala*, trong đó có 13 loài đã được dùng làm thuốc gồm *P. chinensis*, *P. tricornis*, *P. crotalarioides*, *P. fallax*, *P. arvensis*, *P. arillata*, *P. persicariaefolia*, *P. paniculata*, *P. glomerata*, *P. japonica*, *P. saxicola*, *P. sibirica* và *P. wattersii* [2]. Những loài này phân bố chủ yếu ở các vùng núi thấp thuộc khu vực Tây Bắc như ở các tỉnh Lào Cai, Ba Vì hay ở khu vực Nam Trung Bộ - Tây Nguyên như Đồng

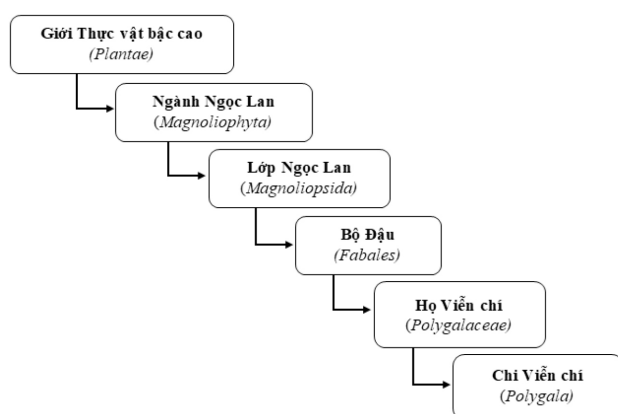
Nai, Đà Lạt, đặc biệt còn có ở đảo Phú Quốc [3]. Một số loài thuộc chi *Polygala* được thể hiện ở Hình 1[4].



Hình 1. Một số loài thuộc chi *Polygala* [4]

Các loài thuộc chi Viễn chí là cây thân thảo ưa sáng, thường mọc trên đất ẩm xen lẫn trong các đám cỏ mọc ven rừng, nương rẫy ở các vùng núi. Ngoài ra, những loài này ưa khí hậu ẩm mát nên cây chỉ xuất hiện vào mùa xuân - hè. Vào cuối mùa hè, sau khi cây ra hoa kết quả, cây sẽ già và lụi tàn, chỉ để lại hạt. Tới mùa xuân - hè năm sau, hạt sẽ nảy mầm và phát triển thành cây, tiếp tục vòng đời [1].

Theo hệ thống phân loại của Takhtajan (1987), chi *Polygala* có vị trí phân loại như sau (Hình 2):



Hình 2. Vị trí chi Viễn chí trong bảng phân loại hệ thống thực vật của Takhtajan [5]

II. Thành phần hóa học chủ yếu của các loài trong chi Viễn chí

Chi Viễn chí là một chi lớn với sự phong phú và đa dạng về thành phần loài. Với số lượng loài lớn, nhiều công trình khoa học đã được thực nghiệm trên các loài thuộc chi này. Từ dịch chiết rễ hoặc thân cây của nhiều loài trong chi *Polygala*, các nhà khoa học đã phân lập được rất nhiều hợp chất hóa học, được phân thành 6 nhóm chính sau:

- Các hợp chất flavonoid: rutin, quercetin, kaempferol, linarin (Hình 3)
- Các hợp chất xanthone: 3-hydroxy-1,4-dimethoxy xanthone; 1,6,7-trihydroxy-2,3-dimethoxy xanthone; 1,7-dihydroxy-2,3-methylenedioxy xanthone;... (Hình 4)
- Các hợp chất saponin triterpenoid: polygalasaponin và reinioside C (Hình 5)
- Các hợp chất polysaccharide: fallaxose A-E, senegose G (Hình 6)
- Các hợp chất phenolic: polygalolide A và B (Hình 7)
- Các hợp chất khác : tenuiphenone A, B, C và D (Hình 8)

1. Các hợp chất flavonoid

Flavonoid là một trong các hợp chất được tìm thấy khi phân lập dịch chiết từ rễ của các loài thuộc chi *Polygala*. Những hợp chất này được biết đến với khả năng kháng viêm và chống oxy hóa mạnh. Nhờ đặc tính này mà nhiều hợp chất flavonoid từ *Polygala* đã được sử dụng trong điều trị các bệnh viêm nhiễm, ngăn ngừa sự phát triển các tế bào ung thư và chống lão hóa [6]. Một số hợp chất flavonoid được tìm thấy trong dịch chiết rễ các loài thuộc chi *Polygala* được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Một số hợp chất flavonoid trong một số loài thuộc chi *Polygala*

| STT | Loài | Hợp chất flavonoid | Tài liệu tham khảo |
|-----|----------------------------|--|--------------------|
| 1 | <i>Polygala caudata</i> | Dihydroquercetin, quercetin | [7] |
| 2 | <i>Polygala tenuifolia</i> | Isorhamnetin-3-O-β-D-glucopyranoside, isorhamnetin-3-O-β-D-galactopyranoside, quercetin-3-O-β-D-glucopyranosyl (1→2)-β-D-galactopyranoside, quercetin-3-O-β-D-glucopyranosyl (1→2)-β-D-glucopyranoside, linarin, quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside, 5,7-dihydroxy-8-methoxyflavone-7-O-β-D-glucuronoside, isorhamnetin, kaempferol, quercetin. | [8] |
| 3 | <i>Polygala sibirica</i> | Polygalin A, polygalin C, polygalin D, polygalin E, polygalin F, polygalin G, polygalin H, polygalin I, kaempferol, rhamnocitrin, rhamnetin, ombuine, ermanin-3-O-β-D-glucopyranoside, ombuine-3-O-β-D-glucopyranoside, ombuine-3-O-β-D-galactopyranoside, rhamnocitrin-3-O-β-D-glucopyranoside, rhamnocitrin-3-O-β-D-galactopyranoside. | [9, 10] |
| 4 | <i>Polygala paniculata</i> | Rutin. | [11] |
| 5 | <i>Polygala japonica</i> | Polygalin A, polygalin B, polygalin C; 3,5,7-trihydroxy-4'-methoxy-flavone-3-O-β-D-galactopyranoside; 3,5,3'-trihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone-3-O-β-D-galactopyranoside; 3,5,3',4'-tetrahydroxy-7-methoxy-flavone-3-O-β-D-galactopyranoside; 3,5,3',4'-tetrahydroxy-7-methoxy-flavone-3-O-β-D-glucopyranoside. | [12] |

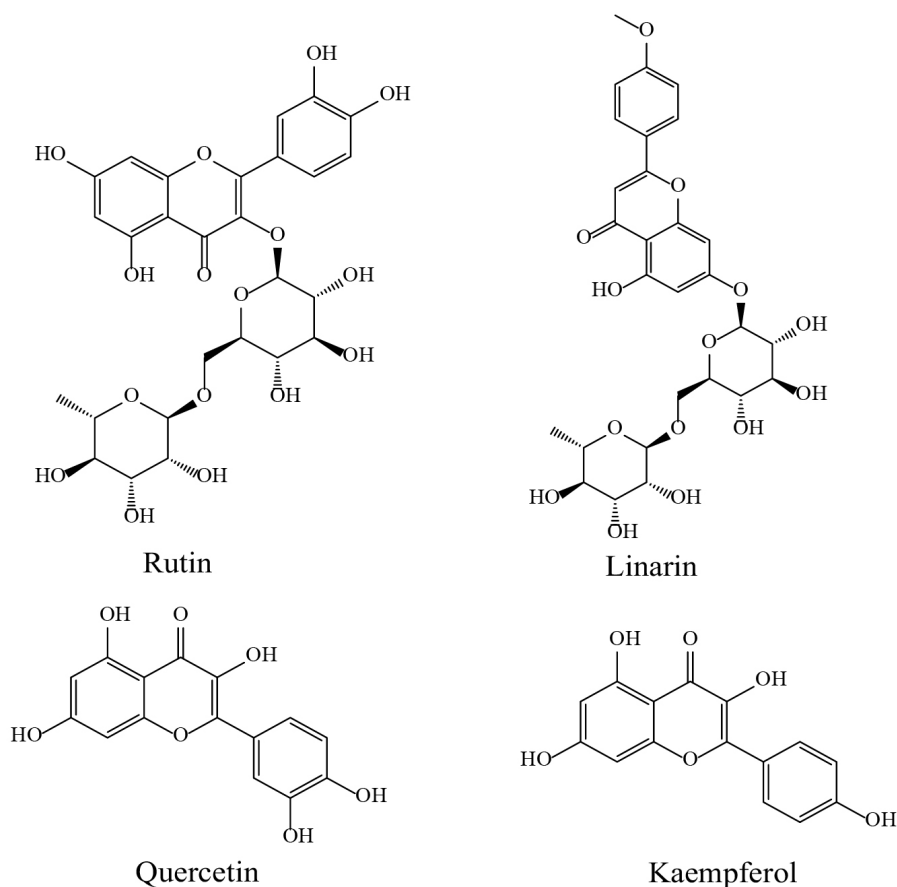
Từ Bảng 1 ở phía trên đã cho thấy một số loài thuộc chi *Polygala* khi nghiên cứu đã tìm ra được một số hợp chất flavonoid quan trọng chứa trong thành phần ví dụ như rutin, quercetin, kaempferol, linarin (Hình 3). Trong đó, hoạt chất rutin được tìm thấy ở loài *P. paniculata* đã được chứng minh là một flavonoid có đặc tính dược lý mạnh với khả năng chống oxy hóa, kháng khuẩn. Từ đó, các nhà khoa học đã nghiên cứu và ứng dụng rutin vào điều trị một số bệnh mãn tính như ung thư, bệnh tăng huyết áp, tăng cholesterol máu, bệnh tiểu đường, v.v [13].

Quercetin là một flavonoid tự nhiên cũng có hoạt tính chống oxy hóa mạnh. Nhiều công trình đã chứng minh quercetin có tác dụng kháng viêm, hạ huyết áp, giãn mạch và làm giảm cholesterol máu, chống xơ vữa động mạch. Qua đó quercetin được ứng dụng trong việc phòng và chữa các bệnh tim mạch ở người [14].

Kaempferol là một chất chống oxy hóa thuộc nhóm polyphenol, thường có trong các loại trái

cây và rau quả. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc bổ sung kaempferol trong khẩu phần ăn hàng ngày có thể giúp cơ thể loại bỏ bớt các gốc tự do [15]. Bên cạnh đó, kaempferol còn được thử nghiệm để ngăn chặn sự phát triển của các tế bào ung thư nhờ khả năng kích thích quá trình apoptosis (quá trình tự chết theo chu trình của tế bào), sự tạo mạch, hạn chế viêm và di căn của tế bào ung thư. Từ đây có thể mở ra những hướng nghiên cứu khác trong việc phát triển các thuốc điều trị ung thư ở người [16].

Linarin, một hợp chất flavonoid đã được chứng minh lâm sàng có khả năng kháng viêm, bảo vệ thần kinh và tim mạch nhờ tác dụng kháng khuẩn và chống oxy hóa mạnh. Bên cạnh đó, đã có nghiên cứu trên chuột chứng minh rằng linarin làm giảm các tổn thương gan gây ra do hàm lượng cholesterol cao trong khẩu phần ăn hàng ngày. Từ đó phát triển hướng nghiên cứu và sử dụng linarin trên người để làm giảm tình trạng gan nhiễm mỡ, bảo vệ sức khỏe [17].



Hình 3. Một số hợp chất flavonoid trong chi Viễn chí (*Polygala*) (Theo Pubchem)

2. Các hợp chất xanthone

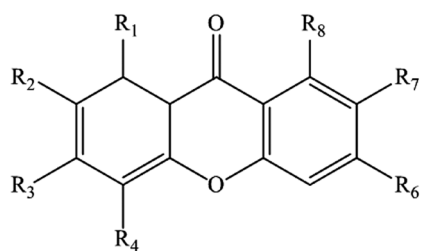
Các hợp chất xanthone được coi là một trong các hợp chất chính được phân lập từ các loài thuộc chi Viễn chí. Nhiều bài báo, công trình khoa học đã chỉ ra các hợp chất xanthone có các đặc tính sinh học đầy hứa hẹn, như hoạt tính chống ung thư, chống sốt rét, kháng khuẩn, kháng viêm, chống co giật hay thậm chí là có khả năng kháng HIV. Vì vậy việc

phân lập các hợp chất xanthone từ tự nhiên hay tổng hợp nhân tạo đều thể hiện tiềm năng to lớn trong lĩnh vực hóa dược, điều chế thuốc hiện đại [18]. Một số hợp chất xanthone được phân lập từ các loài thuộc chi *Polygala* được thể hiện trong Bảng 2 và công thức tổng quát cũng như dẫn xuất của một số hợp chất xanthone được tìm thấy trong các loài thuộc chi *Polygala* (Hình 4 và Bảng 3).

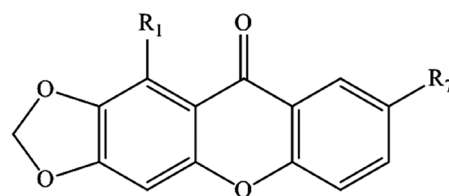
Bảng 2. Một số hợp chất xanthone trong các loài thuộc chi Viễn chí

| STT | Loài | Hợp chất xanthone | Tài liệu tham khảo |
|-----|-------------------------|---|--------------------|
| 1 | <i>Polygala caudata</i> | euxanthone (1,7-dihydroxyxanthone), gentisein (1,3,7-trihydroxyxanthone), wubangzicide A (euxanthone-7-O-β-D-apiofuranosyl-(1-6)-β- D-glucopyranoside), wubangzicide B (euxanthone-7-O-β-D-glucopyranoside), 1,3-dihydroxy-2-methoxyxanthone; lancerin (1,3,7- trihydroxyxanthone-4-C-β-D-glucopyranoside); neolancerin (1,3,7-trihydroxyxanthone-2-C-β-D-glycopyranoside); 7-hydroxy-1-methoxyxanthone; 2-hydroxy-1,6,7-trimethoxyxanthone; 7-hydroxy-1,2-dimethoxyxanthone | [7, 19] |

| | | | |
|---|----------------------------|---|----------|
| 2 | <i>Polygala japonica</i> | 1,7-dihydroxy-3,4-dimethoxyxanthone; 3,6-dihydroxy-1,2,7-trimethoxyxanthone; 3,7-dihydroxy-1,2-dimethoxyxanthone; 1,2,7-trihydroxy-3-methoxyxanthone; 7-hydroxy-1-methoxy-2,3-methylenedioxyxanthone; 7-hydroxy-1,3 dimethoxyxanthone; 1,3,7-trihydroxyxanthone; 1,3-dihydroxy-2,5,6,7-tetramethoxyxanthone | [12, 20] |
| 3 | <i>Polygala paniculata</i> | 1-hydroxy-5-methoxy-2,3-methylenedioxyxanthone; 1,5-dihydroxy-2,3-dimethoxyxanthone | [21] |
| 4 | <i>Polygala tenuifolia</i> | polygalaxanthone III; polygalaxanthones IV–VII; polygalaxanthones VIII–XI; sibiricoxanthone B; 7-O-methylmangiferin; lancerin | [19, 22] |
| 5 | <i>Polygala fallax</i> | 1,7-dihydroxy-2,3-methylenedioxyxanthone; 1-methoxy-2,3-methylenedioxyxanthone; 3-hydroxy-1,2-dimethoxyxanthone; 1,6,7-trihydroxy-2,3-dimethoxyxanthone; 7-hydroxy-1-methoxy-2,3-methylenedioxyxanthone; 1,3-dihydroxy-2-methoxyxanthone; 1,3,7-trihydroxy-2-methoxyxanthone; 3-hydroxy-1,4-dimethoxyxanthone; 1,3,6-trihydroxy-2,7-dimethoxy xanthone; 1,3-dihydroxy xanthone, 1,8-dihydroxy-2,7-dimethoxyxanthone, 1,7-dihydroxy-4-methoxy xanthone | [23, 24] |
| 6 | <i>Polygala sibirica</i> | Lancerin; 6-hydroxy-1, 2, 3, 7-tetramethoxyxanthone; 1, 3, 7-trihydroxy-2-methoxyxanthone; onjixanthone II; 1, 2, 3, 6, 7-pentamethoxyxanthone; sibiricaxanthones A; sibiricaxanthones B | [19, 25] |



Công thức tổng quát 1



Công thức tổng quát 2

Hình 4. Công thức tổng quát của một số hợp chất xanthone có trong chi *Polygala*Bảng 3. Các dẫn xuất của hợp chất xanthone được tìm thấy trong chi *Polygala*

❖ Đối với công thức tổng quát 1:

| Hợp chất xanthone | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₆ | R ₇ | R ₈ |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| 3-hydroxy-1,4-dimethoxy xanthone | OCH ₃ | H | OH | OCH ₃ | H | H | H |
| 1,3,6-trihydroxy-2,7-dimethoxy xanthone | OH | OCH ₃ | OH | H | OH | OCH ₃ | H |
| 1,3-dihydroxy-2-methoxy xanthone | OH | OCH ₃ | OH | H | H | H | H |
| 3-hydroxy-1,2-dimethoxy xanthone | OCH ₃ | OCH ₃ | OH | H | H | H | H |
| 1,6,7-trihydroxy-2,3-dimethoxy xanthone | OH | OCH ₃ | OCH ₃ | H | OH | OH | H |
| 1,3,7-trihydroxy-2-methoxy xanthone | OH | OCH ₃ | OH | H | H | OH | H |
| 1,3-dihydroxy xanthone | OH | H | OH | H | H | H | H |
| 1,8-dihydroxy-2,7-dimethoxy xanthone | OH | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | OH |
| 1, 2, 3, 6, 7-pentamethoxy xanthone | OCH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ | H | OCH ₃ | OCH ₃ | H |
| 1,7-dihydroxy-3,4-dimethoxy xanthone | OH | H | OCH ₃ | OCH ₃ | H | OH | H |

❖ Đối với công thức tổng quát 2:

| Hợp chất xanthone | R ₁ | R ₇ |
|--|------------------|----------------|
| 1,7-dihydroxy-2,3-methylendioxy xanthone | OH | OH |
| 7-hydroxy-1-methoxy-2,3-methylendioxy xanthone | OCH ₃ | OH |
| 1-methoxy-2,3-methylendioxy xanthone | OCH ₃ | H |

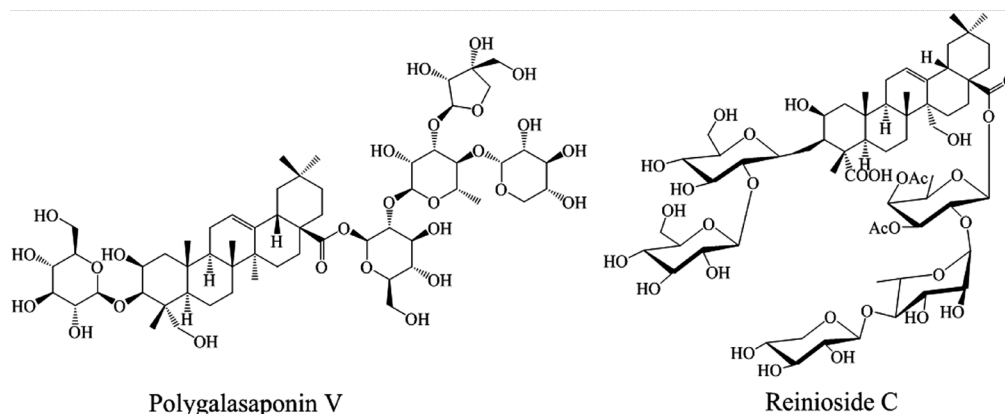
3. Hợp chất saponin triterpenoid

Ngoài các hợp chất flavonoid và xanthone thì khi phân lập dịch chiết của một số loài thuộc chi *Polygala* người ta còn tìm thấy các hợp chất saponin triterpenoid. Những hợp chất này đã được chứng minh có khả năng chống oxy hóa, giúp hạn

chế các gốc tự do, đồng thời chúng còn có khả năng làm giảm lượng cholesterol trong máu và làm tăng chuyển hóa lipid trong cơ thể, từ đó giảm hiện tượng xơ vữa động mạch [6]. Một số hợp chất saponin triterpenoid được phân lập từ ba loài thuộc chi *Polygala* được thể hiện trong Bảng 4.

Bảng 4. Một số hợp chất saponin triterpenoid được phân lập trong chi *Polygala*

| STT | Loài | Hợp chất saponin triterpenoid | Tài liệu tham khảo |
|-----|----------------------------|---|--------------------|
| 1. | <i>Polygala japonica</i> | 3-O-β-D-glucopyranosyl bayogenin 28-O-β-D-xylopyranosyl (1-4)-α-L-rhamnopyranosyl (1-2)-β-D-glucopyranosyl ester; 3-O-β-D-glucopyranosyl medicagenic acid 28-O- {β-D-xylopyranosyl (1-4)- [β-D-apiofuranosyl (1-3)]-α-L-rhamnopyranosyl (1-2)-β-D-glucopyranosyl} ester; 3-O-β-D-glucopyranosyl 2-oxo-olean-12-en-23,28-dioic acid 28-O- {β-D-xylopyranosyl (1-4)-[β-D-apiofuranosyl(1-3)]-α-L-rhamnopyranosyl (1-2)-β-D-glucopyranosyl} ester; polygalasaponin V | [26] |
| 2. | <i>Polygala tenuifolia</i> | Polygalasaponin XXVIII; onjisaponin TG; onjisaponin V; onjisaponin L; onjisaponin W; onjisaponin TH; senegin III | [27] |
| 3. | <i>Polygala fallax</i> | 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1->2)-β-D-glucopyranosyl presenegenin 28-O-β-D-xylopyranosyl-(1->4)-α-L-rhamnopyranosyl-(1->2)-β-D-fucopyranosyl ester; 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1->2)-β-D-glucopyranosyl presenegenin 28-O-β-D-xylopyranosyl-(1->4)-α-L-rhamnopyranosyl-(1->2)-(3-O-acetyl)-β-D-fucopyranosyl ester; 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1->2)-β-D-glucopyranosyl presenegenin 28-O-β-D-xylopyranosyl-(1->4)-α-L-rhamnopyranosyl-(1->2)-(4-O-acetyl)-β-D-fucopyranosyl ester; 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1->2)-β-D-glucopyranosyl presenegenin 28-O-β-D-xylopyranosyl-(1->4)-α-L-rhamnopyranosyl-(1->2)-(3,4-diacetyl)-β-D-fucopyranosyl ester; reinioside C | [28] |



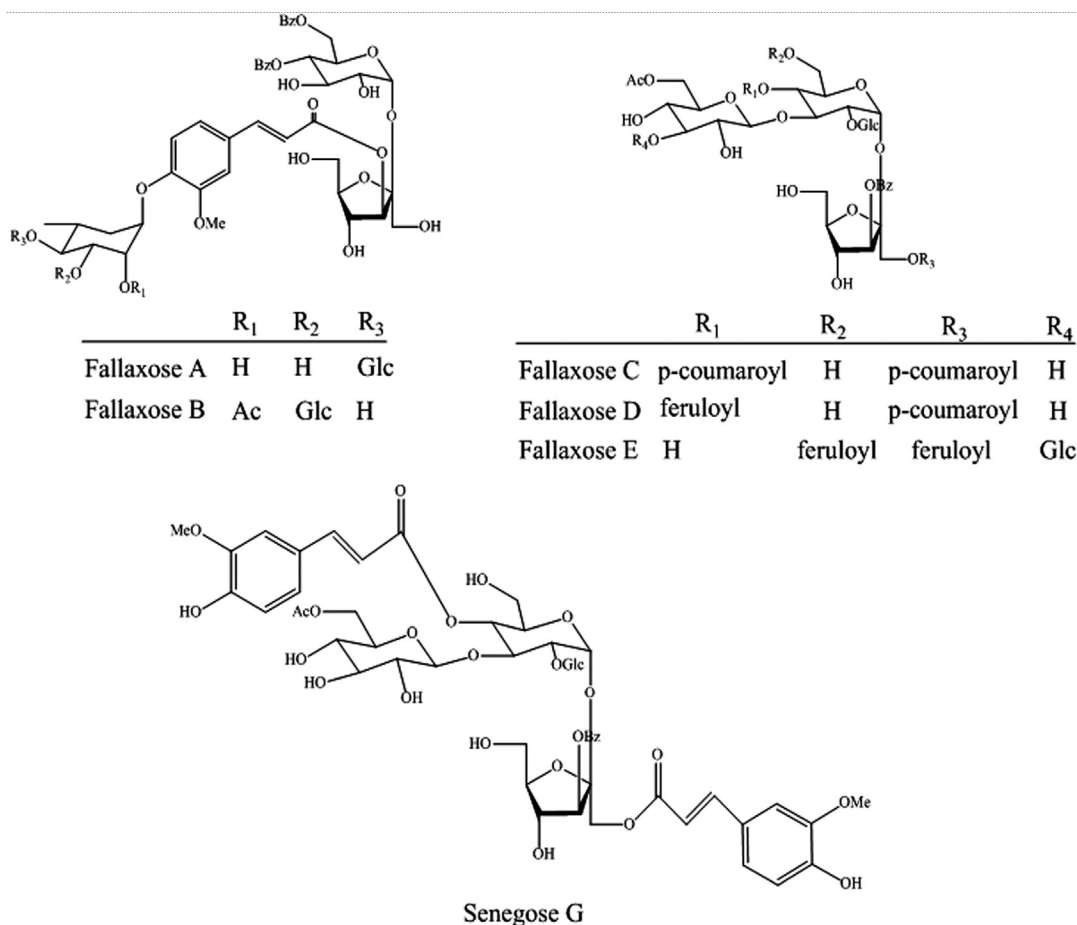
Hình 5. Công thức cấu tạo của Polygalasaponin V ở loài *P. japonica* và Reinioside C ở loài *P. fallax*

4. Các hợp chất polysaccharide

Fubin Zhang và cộng sự khi nghiên cứu dịch chiết từ rễ của cây *P. tenuifolia* đã phát hiện một polysaccharide có cấu trúc gần giống protein tyrosine phosphate (PTP) [28]. Từ đây các nhà khoa học đã đánh giá tác dụng dược lý của nó và thấy rằng polysaccharide PTP có thể ức chế đáng kể sự phát triển của tế bào ung thư buồng trứng nhờ khả năng tác động đến quá trình apoptosis của tế bào ung thư. Vì vậy việc nghiên cứu polysaccharide này đã mở ra các chiến lược điều trị mới trong điều trị ung thư buồng trứng ở người [29].

Ở loài *P. fallax*, Dongming Zhang và cộng sự

đã phân lập được một số oligo polyestersaccharide như fallaxose A-E, reiniose D, senegose G, tenuifoliose C và tenuifoliose P. Các oligo polyestersaccharide là các dẫn xuất của cinnamic acid sugar ester (CASED). Trong cấu trúc của CASED có một hoặc nhiều nhóm phenylacrylic (Ph-CH = CH-CO-) hoặc các dẫn xuất của chúng liên kết với các bộ khung carbon không anomer của phần glycosyl thông qua các liên kết ester. Với sự đa dạng về cấu trúc như vậy nên các CASED có các tác dụng dược lý đáng chú ý như khả năng chống trầm cảm, chống ung thư, chống oxy hóa, chống viêm và chống virus [30].



Hình 6. Một số oligo polysaccharide phân lập từ loài *P. fallax* [30]

5. Hợp chất phenolic

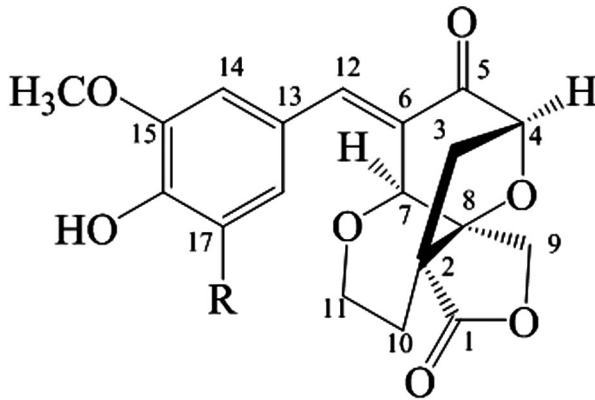
Yukinobu Ikeya và cộng sự đã tìm thấy ở loài *P. tenuifolia* bốn hợp chất phenolic glycoside mới đó là tenuifoliose A, B, C và D [31]. Lê Bá Vinh và cộng sự cũng đã tìm thêm được một số hợp chất phenolic ở loài này như glomeratose

A, 3'-O- (O-methylferuloyl) sucrose, sibiricose A5, 4-O-benzoyl-3'-O-(O-methylsinapoyl) sucrose, 6-O-(O-methyl-pbenzoyl)-3'-O-(O-methylsinapoyl) sucrose, arillanin A và 6,3'- di-O-sinapoylsucrose. Những hợp chất này có khả năng ức chế hoạt tính enzyme hydrolase epoxide

hòa tan (SEH), là một enzyme xúc tác thủy phân acid epoxyeicosatrienoic gây nên hiện tượng ức chế yếu tố hoại tử của khối u. Vì vậy phân lập được các hợp chất phenolic từ tự nhiên có vai trò rất lớn trong việc điều trị khối u ở người [32].

Năm 2003, Wenzhe Ma và cộng sự đã phân lập từ loài *P. fallax* được hai hợp chất phenolic trong thành phần dịch chiết của cây là Polygalolide A

và B [33]. Phân tích phổ rộng hai hợp chất này cho thấy trong cấu trúc phân tử của chúng có sự kết hợp với một cấu trúc tetracyclic nhỏ đặc biệt, được đặc trưng bởi một oxabicyclo - bộ khung octanone. Từ đó mà loài *P. fallax* hay được sử dụng trong dân gian để làm thuốc bổ hoặc thuốc có khả năng kháng histamin [34].



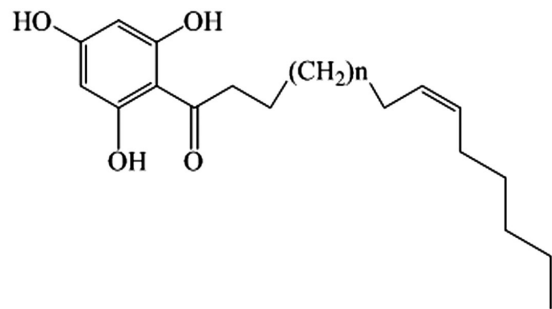
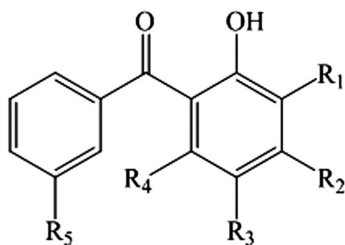
Polygalolide A : R = H
Polygalolide B : R = OCH₃

Hình 7. Hai hợp chất phenolic đã phân lập từ loài *P. fallax* [33]

6. Các hợp chất khác

Ngoài các hợp chất chính được liệt kê ở trên thì trong thành phần hóa học ở dịch chiết các bộ phận rễ, thân các loài thuộc chi *Polygala* còn tìm thấy một số hợp chất có hoạt tính sinh học khác. Chẳng hạn ở loài *P. tenuifolia* và *P. senega*, các nhà khoa học đã tìm thấy thêm bốn hợp chất mới

có tên tenuiphenone A, B, C và D. Những hợp chất này đã được sử dụng để ngăn ngừa chứng mất trí nhớ ở người [19]. Hay ở loài *P. bolivensis* đã tìm thấy hợp chất có tên poligalen. Chất này hiện đang được tiếp tục nghiên cứu bởi nó có khả năng chống viêm tiềm năng [35].



| | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 |
|----------------|-----|---------------|-----|-----|----|
| Tenuiphenone A | H | Rha(1->2)GlcO | H | MeO | H |
| Tenuiphenone B | Glc | OH | Glc | OH | OH |

Tenuiphenone C: n= 19

Tenuiphenone D: n= 21

Hình 8. Một số hợp chất khác trong chi *Polygala* [19]

III. Kết luận

Từ những nghiên cứu về thành phần hóa học của các loài thuộc chi *Polygala*, các nhà khoa

học phân lập ra được nhiều hợp chất hóa học với nhiều tác dụng có lợi cho đời sống cũng như sức khỏe của con người. Trong khi đó, hiện vẫn còn

rất nhiều loài trong chi mới chỉ được biết đến mà chưa có nghiên cứu cụ thể. Vì vậy, vấn đề đặt ra là cần tiếp tục nghiên cứu ở những loài khác trong chi *Polygala* để có thể phân lập thêm được nhiều hợp chất hóa học quý, giúp nâng cao hiệu quả trong việc phòng và bảo vệ sức khỏe của con người trong tương lai.

Tài liệu tham khảo

- [1] Đỗ Huy Bích, Đặng Quang Chung, Bùi Xuân Chương và các cộng sự. Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam tập II. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, Hà Nội. 2004: 1059-1060.
- [2] Võ Văn Chi. Từ điển cây thuốc Việt Nam tập II. Nhà xuất bản Y học, Hà Nội. 2012: 1168-1174.
- [3] Phạm Hoàng Hộ. Cây cỏ Việt Nam quyển II. Nhà xuất bản Trẻ, Thành phố Hồ Chí Minh. 1999; 345-354.
- [4] https://www.arkive.org/explore/species?taxonomy=plantae_tracheophyta_magnoliopsida_polygalales_polygalaceae_polygala
- [5] Lê Đình Bích, Trần Văn Ôn. Thực vật học. Nhà xuất bản Y học, Hà Nội. 2005: 397.
- [6] Ngô Văn Thu, Trần Hùng. Dược liệu học tập I. Nhà xuất bản Y học, Hà Nội. 2011: 355-381.
- [7] W. Li, C. Chan, H. Leung, H. Yeung, P. Xiao. Xanthenes and flavonoids of *Poligala caudata*. Pharmacy and Pharmacology Communications. 1998; 4:415-417.
- [8] T. Shi, Y. Li, Y. Jiang, P. Tu. Isolation of flavonoids from the aerial parts of *Polygala tenuifolia* Willd. and their antioxidant activities. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences. 2013; 22(1):36-39.
- [9] Y. Huang, L. Zhou, J. Wang, Q. Li. Two new flavonol glycosides from *Polygala sibirica* L. var *megalopha* Fr. Molecules. 2015; 20(12):21494-21500.
- [10] Y. L. Song, G. S. Zhou, S. X. Zhou, Y. Jiang, P. F. Tu. Polygalins D-G, four new flavonol glycosides from the aerial parts of *Polygala sibirica* L. (*Polygalaceae*). Natural Product Research. 2013; 27(13): 1220-1227.
- [11] F. Lapa, V. Gadotti, F. Missau, M. Pizzolatti, M. Marq ues. Antinociceptive properties of the hydroalcoholic extract and the flavonoid rutin obtained from *Polygala paniculata* L. in Mice. Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology. 2009; 104(4):306-315.
- [12] T. Li, W. Zhang, G. Yang, W. Liu, R. Liu. New flavonol glycosides and new xanthone from *Polygala japonica*. Journal of Asian Natural Products Research. 2006; 8(5):401-409.
- [13] N. A. Al-Dhabi, M. V. Arasu, C. H. Park, S. U. Park. An up-to-date review of rutin and its biological and pharmacological activities. EXCLI Journal. 2015; 14:59-63.
- [14] P. S. Anand David, R. Arulmoli and S. Parasuraman. Overviews of biological importance of quercetin: A bioactive flavonoid. Pharmacognosy Reviews. 2016; 10(20):84-89.
- [15] S. Ramos. Effects of dietary flavonoids on apoptotic pathways related to cancer chemoprevention. Journal of Nutritional Biochemistry. 2007; 18(7):427-442.
- [16] A. Y. Chen, Y. C. Chen. A review of the dietary flavonoid, kaempferol on human health and cancer chemoprevention. Food Chemistry. 2013; 138(4):2099-2107.
- [17] Z. J. Zhuang, C.W. Shan, B. Li, M. X. Pang, H. Wang. Linarin enriched extract attenuates liver injury and inflammation induced by high-fat high-cholesterol diet in rats. Evidence-Based Complementary Alternative Medicine. 2017: 1-9.
- [18] Shagufta, I. Ahmad. Recent insight into the biological activities of synthetic xanthone derivatives. European Journal of Medicinal Chemistry. 2016; 116:267-280.
- [19] L. C. Klein Júnior, S. Faloni De Andrade, V. C. Filho. A pharmacognostic approach to the *Polygala* genus: Phytochemical and pharmacological aspects. Chemistry & biodiversity. 2012; 9(2):181-209.
- [20] Q. C. Xue, C. J. Li, L. Zuo, J. Z. Yang, and D.-M. Zhang. Three new xanthenes from the roots of *Polygala japonica* Houtt. Journal of Asian Natural Products Research. 2009; 11(5):465-469.
- [21] R. Cristiano, M. G. Pizzolatti, A. Branco, F. D. Monache, C. M. Rezende. Two xanthenes from *Polygala paniculata* and confirmation of the 1-hydroxy-2,3,5-trimethoxy-xanthone at trace level by HRGC-MS. Zeitschrift fur Naturforsch. 2003; 58(7-8):490-494.
- [22] Y. Jiang, W. Zhang, P. Tu, X. Xu. Xanthone glycosides from *Polygala tenuifolia* and their conformational analyses. Journal of Natural Products. 2005; 68(6):875-879.
- [23] X. P. Lin LL, Huang F, Chen SB, Yang DJ, Chen SL, Yang JS. Chemical constituents in roots of *Polygala fallax* and their anti-oxidation activities in vitro. Article in Chinese. 2005: 9
- [24] Z. H. Huang, K. P. Xu, Y. J. Zhou, G. Y. Hu, G. S. Tan. A new xanthone from *Polygala aureocauda* Dunn. Yaoxue Xuebao. 2004; 39(9):752-754.
- [25] Y. H. Zhou, S. Y. Zhang, Q. Guo, X. Y. Chai, Y. Jiang, P. F. Tu. Chemical investigation of the roots of *Polygala sibirica* L. Chinese Journal of Natural Medicines. 2014; 12(3):225-228.

- [26] H. Wang, J. Gao, J. Kou, D. Zhu, and B. Yu. Anti-inflammatory activities of triterpenoid saponins from *Polygala japonica*. *Phytomedicine*. 2008; 15(5):321–326.
- [27] F. Zhang, X. Li, Z. Li, X. Xu, X. Qin. UPLC/Q-TOF MS-based metabolomics and qRT-PCR in enzyme gene screening with key role in triterpenoid saponin biosynthesis of *Polygala tenuifolia*. *Plos one*. 2014; 9(8).
- [28] K. P. Xu, W. Huang, J. B. Tan, Y. J. Zhou, F. S. Li. Study on the antihyperlipidemia effective constituent of *Polygala fallax* Hemsl. *Journal of Chinese medicinal materials*. 2006; 29(1).
- [29] F. Zhang, X. Song, L. Li, J. Wang, L. Lin. *Polygala tenuifolia* polysaccharide PTP induced apoptosis in ovarian cancer cells via a mitochondrial pathway. *Tumor Biology*. 2015; 36(4):2913–2919.
- [30] Y. Tian, W. Liu, Y. Lu, Y. Wang, X. Chen. Naturally occurring cinnamic acid sugar ester derivatives. *Molecules*. 2016; 21(10):1402.
- [31] Y. Ikeya, K. Sugama, M. Okada, H. Mitsuhashi. Four new phenolic glycosides from *Polygala tenuifolia*. *Chemical & pharmaceutical bulletin*. 1991; 39(10):2600-2605.
- [32] L. B. Vinh, J. H. Kim, J. S. Lee, N. T. M. Nguyet, S. Y. Yang. Soluble epoxide hydrolase inhibitory activity of phenolic glycosides from *Polygala tenuifolia* and in silico approach. *Medicinal chemistry research*. 2018; 27(3):726–734.
- [33] W. Ma, X. Wei, T. Ling, H. Xie, W. Zhou. New phenolics from *Polygala fallax*. *Journal of Natural Products*. 2003; 66(3):441–443.
- [34] H. Yamada, M. Adachi, M. Isobe, T. Nishikawa. Stereocontrolled total synthesis of polygalolide A. *Chemistry - An Asian Journal*. 2013; 8(7):1428–1435.
- [35] D. F. Silva, C. Q. Alves, H. N. Brandão, J. M. David. Poligalen, a new coumarin from *Polygala boliviensis*, reduces the release of TNF and IL-6 independent of NF-kB downregulation. *Fitoterapia*. 2016; 113:139–143.

THỂ LỆ VIẾT VÀ GỬI BÀI

1. Bài nhận đăng là các công trình mới có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong các lĩnh vực khoa học và công nghệ, chưa công bố ở bất kỳ tạp chí nào.

2. Một số lưu ý về hình thức và bố cục của bài báo

2.1. Hình thức của bài báo

- Bài viết được soạn thảo bằng các phần mềm soạn thảo văn bản MS Word, không quá 10 trang giấy khổ A4. Hình ảnh trong bài viết rõ ràng, theo định dạng PNG, JPG hoặc WMF. Tên hình vẽ đặt ở phía dưới, tên bảng biểu đặt ở phía trên, hình và bảng được đánh số thứ tự.

2.2. Bố cục của bài báo

- Phần tiêu đề: chứa các thông tin sau:

- Tiêu đề bài báo: bằng tiếng Việt và tiếng Anh, súc tích, đầy đủ thông tin.
- Tên các tác giả: ghi đầy đủ theo thứ tự họ, chữ lót và tên. Phía trên tên tác giả liên lạc (corresponding author) được đánh dấu *.
- Cơ quan công tác: cung cấp địa chỉ thuận lợi cho việc liên hệ.
- Địa chỉ e-mail: địa chỉ e-mail (nếu có) của các tác giả có tên trong bài báo.

- Phần tóm tắt: bằng tiếng Việt và tiếng Anh giới thiệu một cách ngắn gọn về mục đích nghiên cứu và kết quả đạt được của bài báo.

- Phần nội dung: đầy đủ các mục: a. Đặt vấn đề (nêu rõ mục đích, đối tượng nghiên cứu, tính thời sự của vấn đề); b. Giải quyết vấn đề (phương pháp nghiên cứu, phương tiện sử dụng khi nghiên cứu, nội dung nghiên cứu đã thực hiện); c. Kết quả nghiên cứu và thảo luận; d. Kết luận.

- Phần tài liệu tham khảo: chỉ nêu các tài liệu trích dẫn đã được liệt kê, sắp thứ tự bằng số chứa trong các ngoặc vuông, định dạng như sau:

- Đối với sách, luận án, báo cáo: số thứ tự, họ và tên tác giả hoặc tên cơ quan ban hành, tên sách (luận án, báo cáo), nhà xuất bản, nơi xuất bản, năm xuất bản.
- Đối với bài báo: số thứ tự, họ và tên tác giả, tên bài báo, tên tạp chí, tập, số, năm xuất bản, số trang.

3. Địa chỉ gửi bài: Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng; ĐT: 0236.3827111- 413; Email: tapchikhen@duytan.edu.vn.

Lưu ý:

- Ban biên tập chỉ nhận những bài đã được chuẩn bị theo đúng các qui định trên. Nếu bài không được đăng, tòa soạn sẽ không trả lại bản thảo.

Giấy phép hoạt động báo chí in số 1245/GP-BTTTT ngày 05/08/2011

In tại Công ty CP In và Dịch vụ Đà Nẵng, 420 Lê Duẩn, TP Đà Nẵng

Số lượng 120 bản; Khổ 21 × 28,5 cm

In xong và nộp lưu chiểu ngày: 25/12/2018