

基于 LCP/TLC 的复合多维偏振型防伪器件*

朱雨雯¹⁾ 袁丛龙¹⁾ 刘炳辉¹⁾ 王骁乾^{2)†} 郑致刚¹⁾²⁾

1) (华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

2) (华东理工大学物理学院, 上海 200237)

(2023 年 5 月 25 日收到; 2023 年 6 月 22 日收到修改稿)

现代防伪技术的发展可有效抑制和打击伪造仿冒行为, 在信息安全、国防和经济等领域具有重要意义. 然而, 实现多维度、集成化、难复制且便于检测的光学防伪器件仍是一个挑战. 本文设计了一种基于图案化液晶聚合物 (LCP) 薄膜与热致变色胆甾相 (TLC) 复合而成的多维偏振型防伪器件, 它具有偏振态显现-隐藏、颜色调谐范围广、操作便捷、集成度及安全性高等优点. 对于特定偏振态的入射光, 图案化向列相 LCP 层可对其进行区域化相位编辑产生偏振态调制, 而 TLC 层对该入射光进行选择反射, 因此巧妙地实现了一种图案化结构色防伪标签. 该防伪器件可通过调整入射光偏振方向实现彩色图案的显现、隐藏、色彩调节及图底转换. 此外, 该器件中的 TLC 层不仅可通过灵活设计体系配比, 满足不同环境温度对该防伪器件的应用需求, 增强其环境适用性, 还可便捷地利用体温进行加热, 实现图案的动态实时宽谱域色彩调制及可逆的图案擦除, 进一步增强其防伪维度与安全性. 本文所述器件为防伪领域的发展提供了崭新的思路.

关键词: 偏振依赖, 多维度, 防伪, 热致变色液晶, 液晶聚合物

PACS: 42.79.Kr, 64.70.M-, 42.70.Df, 61.30.Vx

DOI: 10.7498/aps.72.20230850

1 引言

在巨大利益的驱使下, 奢侈品、机密文件、货币及各类商品的仿制与伪造已成为全球范围内的严峻挑战. 近年来, 防伪技术研究已成为国际研究热点, 吸引了广大研究人员的兴趣. 目前, 防伪产品主要包括防伪标签、防伪包装、电子狗、软件密钥等, 其中防伪标签由于其稳定性高、不宜复制、可视化效果明显、成本低、适用范围广等特点而得到了极大的关注^[1-4]. 传统的防伪标签存在防伪维度单一、容易复制、安全性低等缺点; 而可变防伪标签, 如光致发光^[5-9]、量子点^[10-13]、光学超表面^[14-18]及光子晶体^[19-24]标签等, 通过在器件中引入可调谐性而增加了防伪维度及安全性. 然而, 面对快速增长的假冒市场, 尽管防伪技术已取得了长足的发

展, 但受限于防伪器件的材料体系及结构设计, 实现多维度、集成化、难以复制且便于检测的防伪器件仍然是一个挑战.

液晶作为一种优异的软光子晶体材料, 既具备光学各向异性又具有显著的外场刺激响应性, 在丰富器件和装备的多维度调节等方面的展现了巨大的潜力^[25-27]. 向列相液晶是应用最广泛的液晶相态, 其分子长轴沿取向方向长程有序排列, 可方便地用于调制入射光的相位及偏振态^[28,29]. 特殊地, 在向列相中掺入一定的手性材料, 可以诱导形成具有周期性螺旋结构的胆甾相 (cholesteric liquid crystal, CLC), 其液晶分子绕螺旋轴扭曲排列. 根据扭曲方向的不同, 可分为左旋与右旋排列, 并可以选择性反射与其旋性相同的圆偏振光, 其中心波长 λ_c 满足布拉格定律 ($\lambda_c = \bar{n}P \cos \theta$, 其中 \bar{n} 为胆甾相液晶的平均折射率, P 为螺距, θ 为入射角)^[30-32].

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1203700)、国家自然科学基金 (批准号: 61822504, 62275081, 62035008)、上海市“曙光”计划 (批准号: 21SG29)、上海市教育委员会和上海市科技创新计划重大项目 (批准号: 2021-01-07-00-02-E00107) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xqwang@ecust.edu.cn

区别于传统的颜料或染料色,胆甾相的反射色来源于分子自组装的周期性结构,是一种典型的结构色^[33,34],具有抗褪色性、饱和度高、高空间分辨率、偏振相关性等特点,在图像显示、光学数据存储、防伪等领域已有诸多应用.此外,胆甾相液晶同样具有优异的外场响应性,通过电场、光、温度等可以对其反射色进行动态实时调制^[35–37].Lu等^[38]提出可在体系中添加链转移剂制备胆甾相液晶弹性体薄膜,将其固定在两层热塑性聚氨酯薄膜之间得到的夹层膜表现出机械致变色行为.而具有温度敏感性的热致变色胆甾相液晶材料体系,因其宽动态范围的色彩可调性、多色过渡性和高温-颜色精度等特点,在医疗、工业和工程领域的精密热成像应用中展现了其潜力.Yang等^[39]受章鱼色素细胞伸长-收缩伪装的启发,对液晶-聚合物体系进行3D打印,并通过加热上述仿生体系实现了结构色与形变的协同响应.Williams等^[40]将温度响应型胆固醇酯液晶与聚苯乙烯混合,并以氯仿为溶剂进行静电纺丝得到热致变色无纺布产品.

液晶材料体系独特的光学特征与外场调谐性吸引了诸多研究人员展开基于液晶结构色光学防伪器件的研究与开发.Zhang等^[41]利用胆甾相液晶-丙烯酸酯单体混合体系的湿度响应和部分聚合特性制备了一种用于信息加密策略的彩色防伪器件;Zheng等^[29]报告了一种独特的具有宽手性强度调制的内源手性光开关,并在此基础上嵌入光学微结构实现具有颜色可调性,可擦除性,可逆性,多稳定性和视角依赖性的防伪技术;Yao等^[10]制备出一种由量子点聚合光致发光膜与胆甾型液晶薄膜叠加而成的复合防伪薄膜,并利用两种薄膜荧光发射峰与布拉格反射波段中心波长在不同温度下的不同相对位置成功实现了第三级防伪特性.令人遗憾的是,目前实现兼备多维度防伪、不可模仿且可视化理想的防伪器件仍然是一个巨大的挑战.

基于此,本文提出一种偏振态显现-隐藏、热致变色且具有图底转换特征的可视化复合多维偏振型防伪器件.该器件由图案化向列相液晶聚合物(liquid crystal polymer, LCP)层及热致变色胆甾相液晶层(thermochromic liquid crystalline, TLC)集成.当入射光为非偏振光时,只有TLC层将在工作温度范围内呈现均一反射色.对于特定偏振态的入射光,特殊设计的LCP作为1/4波片对其进行区域化相位编辑以及偏振态调制,而TLC层对

该入射光进行选择性反射,因此巧妙地实现了一种可调图案化结构色防伪标签.当线偏光入射时,可以观察到特定颜色的结构色图案,且该图案对入射光的偏振方向具有显著的角度依赖性,旋转其偏振方向,该可实现图案的显现、隐藏以及图底转换(即图案与其背景交替显示).此外,该防伪图案的颜色还可以便捷地利用人体温度加热而实现动态实时操控,其光谱范围覆盖近紫外、可见光直至近红外波段,因此不仅可以实现全色的调制,还可以对图案进行可逆热致擦除,进一步增加了其防伪维度与安全性.该器件为防伪领域的发展提供了崭新的思路,有望在钞票认证、安全文件、商品包装等领域得到应用.

2 复合防伪器件设计与原理分析

2.1 材料体系

本文提出的复合多维偏振型防伪器件主要由图案化LCP层与TLC层构成.LCP材料(型号为OCM-A0,张家港莱拓新材料)是由多种可聚合液晶单体与光引发剂混合而成,使用丙二醇甲醚醋酸酯溶解成质量分数为30%的涂布型LCP溶液.通过旋涂、烘干和紫外照射工艺,可交联固化形成双折射聚合物薄膜.聚合后的LCP薄膜双折率约为0.15.

TLC材料体系由胆甾醇油酰基碳酸酯(cholesteryl oleyl carbonate, COC, ACROS),胆甾醇壬酸酯(cholesteryl nonanoate, CN, ACROS),胆甾醇2,4-二氯苯甲酸酯(cholesteryl 2,4-dichlorobenzoate, CD, ACROS)以及由少量向列相液晶TEB-300(石家庄诚志永华)复合而成,其中COC, CN和CD的分子结构式如图1所示.

2.2 结构与制备

复合多维偏振型防伪器件由功能性双层液晶结构复合而成,其中下层为TLC层,上层为图案化配向的向列相LCP层.器件制备需采用偶氮磺酸盐材料SD1(日本油墨化学公司)作为光控取向剂^[42],SD1在线偏振紫外光照射下,将垂直于线偏振方向排列,从而产生可诱导液晶分子取向的表面锚定力,使分子长轴趋向于沿SD1取向方向排列.以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂配制质量分数为0.5%的SD1溶液,移取适量SD1溶液均匀旋涂于玻璃基板上,烘干溶剂待用.

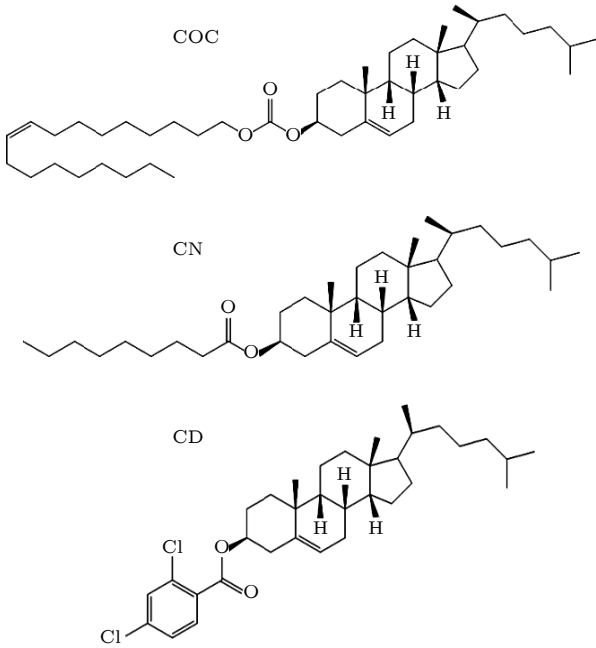


图 1 胆固醇衍生物 COC, CN, CD 的化学结构

Fig. 1. Chemical structures of the cholesterol derivatives COC, CN, and CD.

选取旋涂 SD1 的基板用于制备图案化 LCP 层, 首先将该基板置于线偏振准直紫外灯 (UV) 下进行均一方向光取向 (180 s, 15 mW/cm²), 然后将紫外光线偏振方向旋转 90° 完成光掩模图案化取向; 将 LCP 溶液均匀旋涂 (800 r/s 旋涂 5 s, 3000 r/s 旋涂 30 s) 于该基板上, 形成厚度约 0.88 μm 的薄膜. 在通风环境中使溶剂挥发后在真空环境下使用 365 nm, 光功率为 10 mW/cm² 的 UV 曝光 3 min, 使图案化 LCP 薄膜发生交联聚合.

使用经过均一光取向且贴有黑色胶带的玻璃基板作为下基板并贴上厚度为 12 μm 的聚酯薄膜 (mylar) 胶带控制盒厚, 将向列相 LCP 层作为上基板 (且玻璃侧位于最上层, LCP 侧朝下方) 覆盖在贴上胶带的下基板上组装成盒, 而后将热致变色胆甾相液晶灌入该液晶盒中获得集成式复合器件, 如图 2 所示.

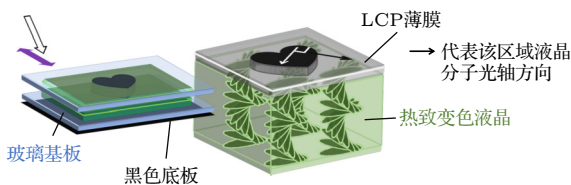


图 2 集成式防伪器件的结构.

Fig. 2. The structure of integrally anti-counterfeiting device.

2.3 原理分析

本文中复合多维偏振型防伪器件具有偏振态显现-隐藏特性、热致变色特性及图底转换特征, 其中偏振显现-隐藏与图底转换特征得益于 LCP 向列相层的双折射特性以及胆甾相的选择性布拉格反射效应. 向列相液晶是一种光学各向异性介质, 分子长轴方向为光轴方向. 当一束偏振光垂直入射液晶时可分解为光矢量方向相互正交的两束光, 即寻常偏振光 *o* 光与非寻常偏振光 *e* 光, 相应的折射率分别为 *n_o* 与 *n_e*, 其双折射定义为 $\Delta n = n_e - n_o$.

当一束波长为 λ 的线偏振光垂直入射并通过液晶后, 出射光中的 *o* 光与 *e* 光之间会产生相位延迟, 假设向列相液晶层厚度为 *d*, 其相位差 δ 则满足

$$\delta = \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda}. \quad (1)$$

设入射光的偏振方向与液晶层光轴方向夹角为 $\Delta\alpha$, 线偏振光振幅为 *E*₁, 则透过液晶层的出射光矢量可用琼斯 (Jones) 矩阵表示为^[28]

$$E = \begin{pmatrix} \tilde{E}_x \\ \tilde{E}_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 \cos(\Delta\alpha) \\ E_1 \sin(\Delta\alpha) \cdot e^{i\delta} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

该透过光的偏振态与相位差 δ 及夹角 $\Delta\alpha$ 有关, 一般为椭圆偏振光. 特殊地, 当夹角 $\Delta\alpha$ 为 $\pm\pi/4$, 且相位差 δ 为 $\pi/2$ 的奇数倍时, 向列相液晶可作为 1/4 波片使入射线偏振光转变为左旋或右旋圆偏振光^[43].

通过调节 LCP 材料的旋涂速率可以优化向列相层厚度至大约 0.88 μm, 使其相位延迟满足 1/4 波条件. 此外, 图案化光取向可诱导液晶分子长轴区域化定向排列, 因此实现了对向列相 LCP 层光轴方向的区域化编辑, 可将其作为一种图案化的 1/4 波片.

对于某一偏振方向的线偏振入射光, 图案化 LCP 层可使透过光偏振态呈现区域化分布, 而 TLC 层基于特征布拉格反射定律可以选择性反射特定波长及旋性的圆偏振光, 进而实现入射光偏振态依赖的彩色图案显示. 如图 3 所示, 当入射光线偏振方向与液晶光轴方向夹角 $\Delta\alpha$ 为 $-\pi/4$ 时, 经过 LCP 薄膜后的光为右旋圆偏振光, 完全透过 TLC 层, 此区域无反射色, 呈黑色; 当 $\Delta\alpha = \pi/4$ 时, 经过 LCP 薄膜后的左旋圆偏振光, 被 TLC 层完全反射, 呈特定反射色且反射率达到最高. 此外, 旋转入射光偏振方向, 可调节透过偏振光的椭圆度和旋性, 进

而影响 TLC 层反射结果, 最终实现入射偏振角度依赖的彩色图案显示、隐藏及图底动态切换.

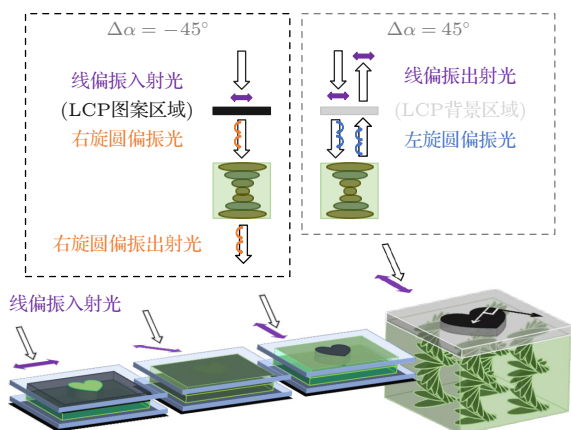


图3 复合多维偏振型防伪器件的防伪工作原理示意图
Fig. 3. Schematic drawing of working principle of composite multi-dimensional polarization dependent anti-counterfeiting device.

3 结果和分析

胆甾醇衍生物本身表现出明显的热致变色行为, 但其温度范围离散且难以满足室温下便捷地变色及色彩隐藏需求. Louise 等^[44] 提出将 COC/CN/CD 材料进行混合可拓宽其显色温度范围, 且 COC, CN, CD 的质量比为 3:4:3 时, 拓宽幅度最大.

COC/CN/CD 混合材料体系在高温时呈现各向同性相, 在降温过程中会依次经历胆甾相与近晶 A 相 (Smectic A, S_A), 其中处于胆甾相时具有显著的热致变色效应. 然而, 该混合体系实现热致变色 (以 460—740 nm 为例) 所需温度较高, 温度

区间约为 29.3—37.5 °C, 为了进一步调制其变色温度区间以便与不同季节、不同地区的环境温度匹配, 因此在该体系中掺入少量的传统室温向列相液晶 TEB300, 形成新的 TLC 体系, 如表 1 所列.

表 1 不同样品中 COC/CN/CD 混合材料与 TEB300 的质量分数和温度参数

Table 1. Weight content and temperature parameters of COC/CN/CD material and TEB300 in different samples.

样品	COC/CN/CD/%	TEB300/%	可见光波段显色温度范围/°C	温宽/°C
S1	100.0	0	29.3—37.5	8.2
S2	97.0	3.0	22.5—32.5	10.0
S3	96.3	3.7	20.0—29.5	9.5
S4	95.3	4.7	17.5—28.5	10.5
S5	94.3	5.7	15.0—26.5	11.5

首先将配置完成的 S2 体系 TLC 混合物 (TEB300:COC/CN/CD = 3:97) 灌入 12 μm 厚的平行取向液晶盒中并加热至 100 °C (清亮点以上), 此时其显微结构呈现完全的黑态. 利用精密控温热台以 0.3 °C·min⁻¹ 的速率对该样品进行缓慢降温, 随着度降低至 32.5 °C 时, 该样品的织构颜色逐渐转变为靛青色, 相应的反射光谱如图 4(a) 所示, 其中心波长为 460 nm. 随着温度缓慢降低至 22.5 °C, 伴随着胆甾相螺距的增大, 该样品织构逐渐经历蓝色、天蓝色、绿色、橙色、红色、暗红色等, 相应的反射波长持续红移, 如图 4(b), 实现了覆盖整个可见光波段的宽范围热致变色, 其变色温宽 $\Delta T = 7.5$ °C, 进一步降低温度使其趋近相转变点, 胆甾相可见反射色会逐渐消失.

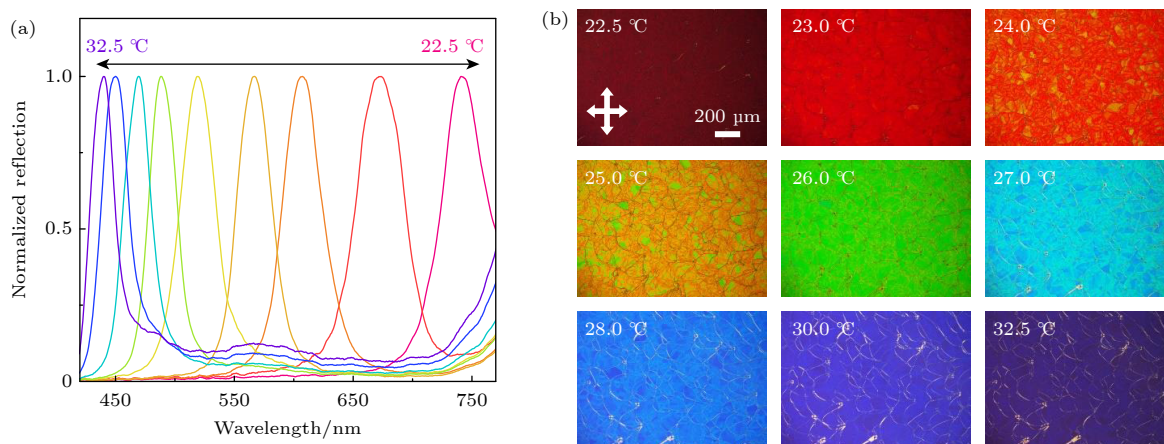


图 4 样品 S2 的 (a) 反射光谱及 (b) 织构随温度的变化. 正交双箭头代表正交偏振片

Fig. 4. The variation of (a) the reflection spectra and (b) the textures of sample S2 with temperature. Orthogonal double arrows represent the crossed polarizers.

当提高 TLC 体系中 TEB300 的浓度时, 随着温度降低其织构和反射光谱具有相同的变化趋势. 如图 5 所示, 当 TEB300 的质量分数为 3.7% 时, 该体系的热致变色温度区间为 20.5—31.0 °C, 变色温宽 $\Delta T = 10.5$ °C; 当 TEB300 的质量分数为 4.7% 时, 其热致变色温度区间为 17.5—29.0 °C, 变色温宽 $\Delta T = 11.5$ °C; 当 TEB300 的质量分数为 5.7% 时, 该体系的热致变色温度区间为 15.0—27.0 °C, 变色温宽 $\Delta T = 12.0$ °C. 从图 5 可以看出, 随着 TEB300 浓度的增加, TLC 体系的热致变色在满足 450—740 nm 宽范围变色的性能下, 其工作温度范围逐渐降低.

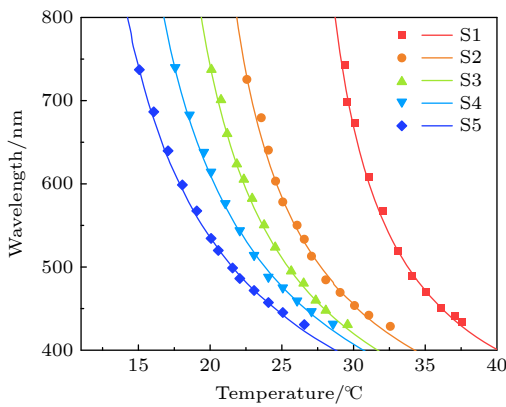


图 5 基于热致变色理论模型的拟合结果. 其中, 实线代表拟合值, 点代表实验测量值
Fig. 5. The fitting results based on thermochromic theoretical model. Herein, the solid lines represent the fitting values and the points represent the experimental measurement values.

基于 Ronald 解旋理论^[45]可分析并拟合图 5 中 TLC 体系在接近 S_A -CLC 相变温度附近反射中心波长与温度依赖性的方程关系:

$$\lambda_p = \lambda_0 + c'(T - T_c)^{-\nu}, \quad (3)$$

其中 λ_0 , T_c 分别代表 TLC 体系相变点处的理论反射波段中心波长及温度; ν 为临界指数, 受磁体与流体模型约束, 其取值范围在 0.6—0.7 之间, c' 为拟合系数. 拟合参数和结果如图 5 和表 2 所列, λ_0 , T_c 随着体系中 TEB300 含量的增加而减少, 而 c' 则随着体系中 TEB300 含量的增加而增加.

实验结果和拟合结果表明 TLC 体系内 TEB300 浓度的增加会导致其可见光波段 (450—740 nm) 显色温度范围降低, 因此, 可结合拟合参数对 TLC 体系中的材料配比进行任意设计调整, 以使 TLC 体系满足不同地区、不同季节环境温度对热致变色性能的不同需求.

表 2 基于热致变色理论模型的各项系数拟合值
Table 2. The fitting value of each coefficient based on thermochromic theoretical model.

	λ_0/nm	$T_c/^\circ\text{C}$	$c'/(\text{nm}\cdot^\circ\text{C}^\nu)$	ν
S1	198.575	25.742	1299.893	0.699
S2	172.004	18.026	1607.392	0.699
S3	141.651	15.014	1852.118	0.699
S4	124.274	11.431	2188.508	0.699
S5	120.653	8.554	2288.744	0.699

以基于体系 S2 的防伪器件为例 (图 6), LCP 图案中指向上方的箭头图案的取向方向 (即光轴方向) 沿 y 轴方向排列, 记为 $\alpha_v = \pi/2$, 其反相区域 (即背景区域) 的取向方向沿 x 轴方向, 记为 $\alpha_h = 0$, 即两区域的取向方向相互正交. 首先, 该复合防伪器件具有显著的偏振态显现-隐藏特性、热致变色特性. 如图 6 所示, 当一束非偏振光或自然光垂直入射时, 器件呈现无图案的均一颜色. 而对于一束线偏振白光入射, LCP 层作为 $1/4$ 波片, 当入射光偏振方向 $\alpha_i = \pi/4$ 时, 箭头区域光轴方向 α_v 与 α_i 之间的夹角 $\Delta\alpha = \alpha_i - \alpha_v = -\pi/4$, 此时该区域的 LCP 可将入射线偏光转变为右旋圆偏振光. 因此, 入射白光经过该区域后可被 TLC 层选择性反射, 其反射波段及图案颜色与温度紧密相关; 而此时箭头区域的反相区域则将入射线偏光转变为左旋圆偏振光, 因此不被右旋 TLC 层反射而呈现黑色. 当温度于 22.0—28.0 °C 之间变化时, TLC 层相应的箭头区域可以选择性反射典型的红、绿、蓝色, 因此该防伪器件得以实现热致 RGB 彩色图案化显示. 当温度升高至 31.0 °C 或降低至 21.0 °C 时, TLC 层不再反射可见光, 此时彩色图案被隐藏, 当温度回调时图案又将重新出现, 巧妙地实现了防伪图案的可逆热致擦除, 这一特性增强了防伪的安全性与灵活性.

接下来将进一步阐述多维偏振防伪器件对入射光偏振方向的依赖性, 当温度保持不变而改变入射光的线偏振方向, 可实现防伪图案的显现、隐藏以及图底转换. 如图 6 所示, 维持温度在 24.0 °C, 当夹角 $\Delta\alpha = -\pi/4$ 时, 防伪器件呈现绿色的箭头阵列图案; 当 α_i 调节至 $\pi/2$, 即夹角 $\Delta\alpha = 0$ 时, 由于入射光偏振方向与箭头区域的光轴方向平行、与箭头反相区域的光轴方向相互正交, 此时透过两区域的光均为线偏振态, TLC 层两区域可同时反射相同强度的光, 因此箭头图案得以隐藏. 当 α_i 调节至 0, 即夹角 $\Delta\alpha = \pi/4$ 时, 经过向列相箭头区域的光不被 TLC 层反射而呈现黑态, 而经过箭头

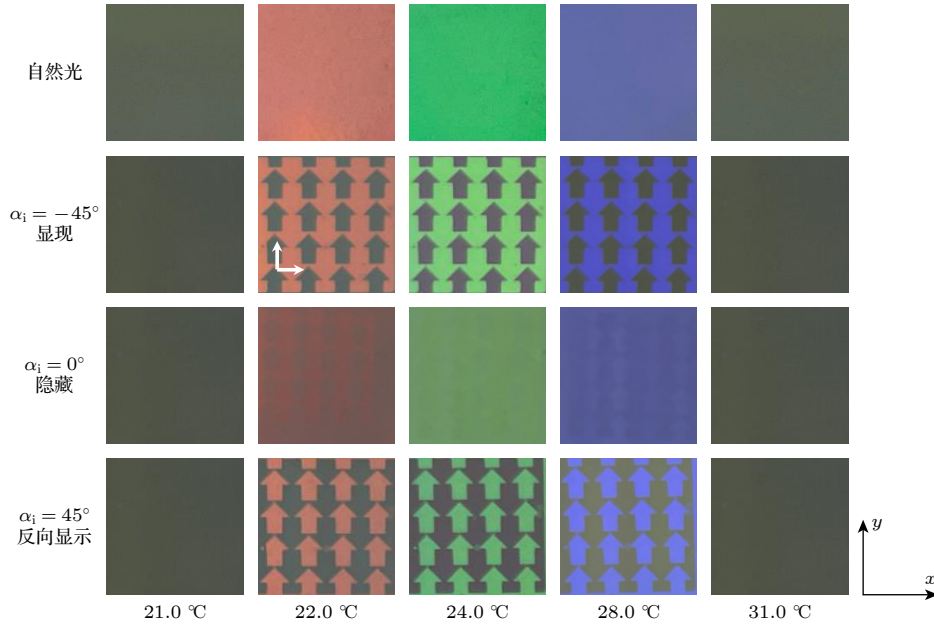


图 6 自然光及不同偏振方向入射光下样品图案的温度依赖性. $\Delta\alpha = \alpha_i - \alpha_v$ 代表入射光偏振方向 α_i 与箭头区域光轴方向 α_v 之间的夹角. 白色箭头代表不同区域相应的光轴方向

Fig. 6. Temperature dependence of sample pattern under natural light and linearly polarized light with different polarization directions. $\Delta\alpha = \alpha_i - \alpha_v$ represents the angle between the polarization direction of the incident light α_i and the optical axis direction of the arrow region α_v . The white arrows represent the corresponding optical axis directions in different regions.

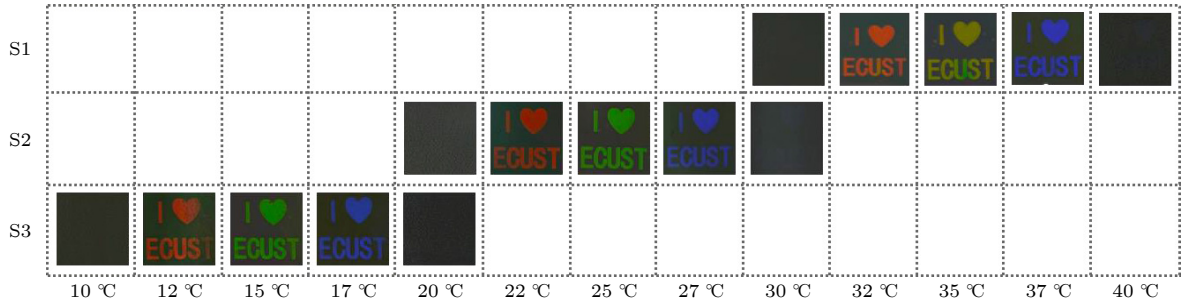


图 7 线偏振入射光 ($\alpha_i = \pi/4$) 照射下, S1, S3 及 S6 体系制备的多维偏振型防伪器件在 10—40 °C 的热致变色效果

Fig. 7. Thermochromic effect of multi-polarization security devices prepared by S1, S3 and S6 systems under linearly polarized incident light ($\alpha_i = \pi/4$) at 10 °C to 40 °C.

反相区域的绿光波段被选择性反射, 此时该器件显示箭头的反相区域, 即实现了彩色图案的图底转换. 进一步调节 α_i , 则图案继续经历隐藏-显现-隐藏-反相显示的循环过程, 呈现出了对入射线偏光角度依赖的显现、隐藏及图底转换特性.

为了使 TLC 体系满足在更低环境温度下的性能需求, 基于图 5 的拟合结果设计并配制了 TEB300: TLC = 8:92 的体系 S6, 其可见光波段 (450—740 nm) 显色温度范围为 9.0—19.5 °C. 在线偏振入射光 ($\alpha_i = \pi/4$) 照射下, S1, S3 及 S6 体系制备的多维偏振型防伪器件分别在 10—20 °C, 20—30 °C 及 30—40 °C 的具有显著的热致变色性能, 在对应的温度区间之外则呈现隐藏模式 (图 7). 由此看出, TLC 体系热

致变色性能的可定制特性显著提升了可视化多维偏振防伪标签的环境适用性. 此外, 当混合体系的热致变色温度下限低于 36.0 °C 时, 通过手指接触样品可利用人体温度对该样品升温, 以相当便捷的方式实现热致变色; 当混合体系的热致变色温度上限低于 36.0 °C 时, 可以利用体温实现覆盖可见光波段的 RGB 变色, 这一特性为基于热致变色体系的防伪标签增加了更多的灵活性和便利性.

4 结 论

本文实现了一种由图案化向列相 LCP 层及 TLC 层双层结构复合而成的可视化多维偏振型防

伪器件. 该器件具有显著的偏振态显现-隐藏特性、宽光谱范围热致变色特性及具有图底转换特征. 对于特定偏振态的入射光, 图案化 LCP 层可对其进行区域化相位编辑以及偏振态调制, 而 TLC 层对该入射光进行选择反射, 因此巧妙地实现了一种图案化结构色防伪标签. 该防伪器件可通过改变入射光的偏振方向实现彩色图案的显示、隐藏以及图底转换显示的循环过程. 此外, 该防伪图案的颜色还可以便捷地利用人体温度加热而实现动态实时操控, 其光谱范围覆盖近紫外、可见光直至近红外波段, 因此不仅可以实现颜色的调制, 还可以对图案进行可逆热致擦除, 进一步增加了其防伪维度与安全性. 此外, 可对体系配比进行设计, 以满足不同地区和季节等环境因素对该防伪器件热致变色的复杂需求, 进而增强其环境适用性. 该可视化复合多维偏振防伪器件具有颜色调谐范围广、操作便捷、集成度及安全性高等优点, 有望为防伪领域的发展提供新的思路.

参考文献

- [1] Kim J M, Bak J M, Lim B, Jung Y J, Park B C, Park M J, Park J M, Lee H I, Jung S 2022 *Nanoscale* **14** 5377
- [2] Gu Y Q, He C, Zhang Y Q, Lin L, Thackray B D, Ye J 2020 *Nat. Commun.* **11** 516
- [3] Peng S, Sun S, Zhu Y, Qiu J, Yang H 2023 *Virtual Phys. Prototyping* **18** e2179929
- [4] Huo Y, Yang Z, Wilson T, Jiang C 2022 *Adv. Mater. Interfaces* **9** 2200201
- [5] Xu C, Huang C, Yang D, Luo L, Huang S 2022 *ACS Omega* **7** 7320
- [6] Yang D, Liao G, Huang S 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 11776
- [7] Qin L, Liu X J, He K Y, Yu G D, Yuan H, Xu M, Li F Y, Yu Y L 2021 *Nat. Commun.* **12** 699
- [8] Wei J, Ou W, Luo J, Kuang D 2022 *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** e202207985
- [9] Xu J, Zhu T, Chen X, Zhao D, Li Y, Zhang L, Bi N, Gou J, Jia L 2023 *J. Lumin.* **256** 119647
- [10] Yao W, Lan R, Li K, Zhang L 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 1424
- [11] Liu Y, Han F, Li F, Zhao Y, Chen M, Xu Z, Zheng X, Hu H, Yao J, Guo T, Lin W, Zheng Y, You B, Liu P, Li Y, Qian L 2019 *Nat. Commun.* **10** 2409
- [12] Chen Q, Huang X, Yang D, Le Y, Pan Q, Li M, Zhang H, Kang J, Xiao X, Qiu J, Yang Z, Dong G 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2300090
- [13] Han W, Wen X, Ding Y, Li Z, Lu M, Zhu H, Wang G, Yan J, Hong X 2022 *Appl. Surf. Sci.* **595** 153563
- [14] Jung C, Kim G, Jeong M, Jang J, Dong Z G, Badloe T, Yang J K W, Rho J 2021 *Chem. Rev.* **121** 13013
- [15] Yao B, Lin P, Sun H, Wang S, Luo C, Li Z, Du X, Ding Y, Xu Y, Wan H, Zhu W 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2001434
- [16] Duan X, Kamin S, Liu N 2017 *Nat. Commun.* **8** 14606
- [17] Jung C, Yang Y, Jang J, Badloe T, Lee T, Mun J, Moon S W, Rho J 2021 *Nanophotonics* **10** 919
- [18] Daqiqeh Rezaei S, Dong Z, Wang H, Xu J, Wang H, Tavakkoli Yarak M, Choon Hwa Goh K, Zhang W, Ghorbani S R, Liu X, Yang J K W 2023 *Mater. Today* **62** 51
- [19] Wu Y, Sun R, Ren J, Zhang S, Wu S 2022 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2210047
- [20] Hou J, Li M, Song Y 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 2544
- [21] Li T, Liu G, Kong H, Yang G, Wei G, Zhou X 2023 *Coord. Chem. Rev.* **475** 214909
- [22] Rezaei S D, Dong Z G, Chan J Y E, Trisno J, Ng R J H, Ruan Q F, Qiu C W, Mortensen N A, Yang J K W 2021 *ACS Photonics* **8** 18
- [23] Li J, Guan Z, Liu H, He Z, Li Z, Yu S, Zheng G 2023 *Laser Photonics Rev.* **17** 2200342
- [24] Huang H, Li H, Yin J, Gu K, Guo J, Wang C 2023 *Adv. Mater.* **35** 2211117
- [25] Zheng Z, Hu H, Zhang Z, Liu B, Li M, Qiu D, Tian H, Zhu W, Feringa B L 2022 *Nat. Photonics* **16** 226
- [26] Hu H L, Liu B H, Li M Q, Zheng Z G, Zhu W H 2022 *Adv. Mater.* **34** 2110170
- [27] Bisoyi H K, Li Q 2022 *Chem. Rev.* **122** 4887
- [28] Chen P, Wei B, Hu W, Lu Y 2020 *Adv. Mater.* **32** 1903665
- [29] Zhu L, Xu C T, Chen P, Zhang Y, Liu S, Chen Q, Ge S, Hu W, Lu Y 2022 *Light-Sci. Appl.* **11** 135
- [30] Shopsowitz K E, Qi H, Hamad W Y, MacLachlan M J 2010 *Nature* **468** 422
- [31] Mitov M 2012 *Adv. Mater.* **24** 6260
- [32] Faryad M, Lakhtakia A 2014 *Adv. Opt. Photonics* **6** 225
- [33] Liu B, Yuan C, Hu H, Sun P, Yu L, Zheng Z 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 16924
- [34] Kelly J A, Giese M, Shopsowitz K E, Hamad W Y, MacLachlan M J 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1088
- [35] Bisoyi H K, Bunning T J, Li Q 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706512
- [36] Wang L, Li Q 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 10
- [37] Xu C, Chen P, Zhang Y, Fan X, Lu Y, Hu W 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 151102
- [38] Lu L F, Chen X F, Liu W, Li H K, Li Y, Yang Y G 2023 *Liq. Cryst.* DOI: 10.1080/02678292.2023.2200266
- [39] Yang C, Wu B, Ruan J, Zhao P, Chen L, Chen D, Ye F 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006361
- [40] Williams M W, Wimberly J A, Stwodah R M, Nguyen J, D'Angelo P A, Tang C 2023 *ACS Appl. Polym. Mater.* **5** 3065
- [41] Zhang Z, Chen Z, Wang Y, Zhao Y, Shang L 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2107242
- [42] Ma L L, Wu S B, Hu W, Liu C, Chen P, Qian H, Wang Y D, Chi L F, Lu Y Q 2019 *ACS Nano* **13** 13709
- [43] Liu C, Hsu C, Cheng K 2020 *Opt. Laser Technol.* **126** 106060
- [44] van der Werff L C, Robinson A J, Kyratzis I L 2012 *ACS Comb. Sci.* **14** 605
- [45] Pindak R S, Huang C C, Ho J T 1974 *Phys. Rev. Lett.* **32** 43

LCP/TLC based composite multi-dimensional polarization-dependent anti-counterfeiting device*

Zhu Yu-Wen¹⁾ Yuan Cong-Long¹⁾ Liu Bing-Hui¹⁾

Wang Xiao-Qian^{2)†} Zheng Zhi-Gang¹⁾²⁾

1) (*School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

2) (*School of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

(Received 25 May 2023; revised manuscript received 22 June 2023)

Abstract

Modern anti-counterfeiting technology can effectively suppress and combat forgery and counterfeiting behaviors, which is of great significance in information security, national defense and economy. However, the realization of multi-dimensional, integrated, difficult-to-copy and easy-to-detect optical anti-counterfeiting devices is still a challenge. In this paper, a multi-dimensional and polarization-dependent anti-counterfeiting device with structure color is designed, which is composed of patterned liquid crystal polymer (LCP) nematic layer and thermotropic cholesteric liquid crystal (TLC) layer. It has the advantages of displaying and hiding polarization states, wide color tuning range, convenient operation, high integration and security. For incident light with a specific polarization state, the patterned nematic phase LCP layer can carry out regionalized phase editing and polarization state modulation, while the TLC layer can selectively reflect the incident light. Therefore, a patterned structural color security label is subtly realized. The anti-counterfeiting device can realize the display, hiding, color adjustment and image/background conversion of patterns by adjusting the polarization direction of incident light. In addition, the TLC layer in the device can meet the application requirements of the anti-counterfeit device at different environmental temperatures through the flexible design of the system weight ratio. Furthermore, the device can be easily heated by body temperature, realize dynamic real-time wide-spectrum color modulation and reversible pattern erasure, and further enhance its security dimension and security. The multi-polarization-type anti-counterfeiting device has three-dimensional anti-counterfeiting efficacy. The first dimensional anti-counterfeiting efficacy is achieved by the thermochromic liquid crystal layer. The thermochromic liquid crystal layer has no reflection color outside the operating temperature range of TLC material, and the entire device displays black background. The second and the third dimensional anti-counterfeiting efficacy are related to the polarization state of the incident light and the linear polarization direction, respectively. Only when the incident light is linearly polarized light and its polarization direction makes an angle of 45° or -45° with respect to the optical axis of the liquid crystal, will the device show the designed pattern. Consequently, our proposed anti-counterfeiting device is expected to provide a new idea for developing the anti-counterfeiting field.

Keywords: polarization dependent, multi-dimensional, anti-counterfeit, thermochromic liquid crystalline, liquid crystal polymer

PACS: 42.79.Kr, 64.70.M-, 42.70.Df, 61.30.Vx

DOI: [10.7498/aps.72.20230850](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230850)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFA1203700), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61822504, 62275081, 62035008), the “Shuguang” Program of Shanghai, China (Grant No. 21SG29), the Shanghai Municipal Education Commission, China, and the Scientific Innovation Major Program of Shanghai Scientific and Technology Committee, China (Grant No. 2021-01-07-00-02-E00107).

† Corresponding author. E-mail: xqwang@ecust.edu.cn

基于LCP/TLC的复合多维偏振型防伪器件

朱雨雯 袁丛龙 刘炳辉 王骁乾 郑致刚

LCP/TLC based composite multi-dimensional polarization-dependent anti-counterfeiting device

Zhu Yu-Wen Yuan Cong-Long Liu Bing-Hui Wang Xiao-Qian Zheng Zhi-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 174206 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230850

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230850>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一种基于压缩感知和多维混沌系统的多过程图像加密方案

Multi-process image encryption scheme based on compressed sensing and multi-dimensional chaotic system

物理学报. 2019, 68(20): 200501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190553>

基于超材料复合结构的太赫兹液晶移相器

Terahertz liquid crystal phase shifter based on metamaterial composite structure

物理学报. 2022, 71(17): 178701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212400>

表面液晶-垂直腔面发射激光器阵列的热特性

Thermal characteristics of surface liquid crystal vertical cavity surface emitting laser arrays

物理学报. 2020, 69(6): 064203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191793>

太赫兹液晶材料与器件研究进展

Research progress of terahertz liquid crystal materials and devices

物理学报. 2019, 68(8): 084205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182275>

等离子体层嘶声波对辐射带电子投掷角散射系数的多维建模

Multi-dimensional modeling of radiation belt electron pitch-angle diffusion coefficients caused by plasmaspheric hiss

物理学报. 2022, 71(22): 229401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220655>

基于偏振依赖多模-单模-多模光纤滤波器的波长间隔可调谐双波长掺铒光纤激光器

Continuously spacing-tunable dual-wavelength erbium-doped fiber laser based on polarization-dependent in-line multimode-single-mode-multimode fiber filter

物理学报. 2019, 68(15): 154202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190297>