DOI：10.11858/gywlxb.20261155

准一维高阶拓扑材料 α-Bi_4Br_4 的高压研究*

童浩轩[1]，张钰琪[2,3,4]，郑群飞[1]，刘影[5,6]，贾雅婷[5,6]，王秩伟[2,3]，朱金龙[1,5,6]

（1. 南方科技大学物理系，量子功能材料全国重点实验室，广东省高等学校量子科学基础研究卓越中心，广东 深圳 518055；
2. 北京理工大学物理学院，先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室，量子物理中心，北京 100081；
3. 北京理工大学纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室，北京 100081；
4. 中国科学院物理研究所，北京凝聚态物理国家实验室，北京 100190）
5. 粤港澳大湾区（广东）量子科学中心，广东 深圳 518045；
6. 南方科技大学新材料重大科学设施研究院，广东 深圳 518055；

摘　要：高阶拓扑绝缘体材料 α-Bi_4Br_4 在压力诱导下会发生超导转变和结构相变。通过原位高压拉曼光谱和各向异性高压电输运测试，系统研究了该体系的晶格动力学与电输运演化。高压拉曼光谱表明，α-Bi_4Br_4 在约 5.4-7.6 GPa 的压力区间内发生了从单斜 *C*2/*m* 到三斜 *P*-1 的结构相变。沿不同晶轴的电输运测试显示，超导零电阻态在准一维链方向（*b* 轴）于 2.7 GPa 时确立，而在链间方向（*a* 轴）则需要 3.4 GPa，呈现出弱的各向异性；两个方向的超导转变温度 T_c 均约为 6 K。随着压力进一步升高至 8.1 GPa，沿 *b* 轴方向出现双台阶型超导转变，可能对应第二超导相（SC-II）的出现，其 T_c 约为 8 K。霍尔效应测试表明，在 5.3-6.7 GPa 区间内，体系主导载流子由电子转变为空穴，与结构相变驱动的费米面重构密切相关。综合以上结果，α-Bi_4Br_4 在约 2.7-5.4 GPa 的压力区间内可能存在 SC-I 超导相与拓扑铰链态的共存。研究结果深化了对 α-Bi_4Br_4 在高压下演变规律的认知，并为在该高阶拓扑材料中进一步探索超导与拓扑电子态的关联提供了明确的压力窗口。

关键词：高阶拓扑体系；高压单晶输运；结构相变；α-Bi_4Br_4

中图分类号：O521.2　　**文献标识码：**A

自高阶拓扑绝缘体的概念被提出以来，拓扑能带理论被推广至具有(*d*-*n*)维无能隙边界态的晶体体系中[1]。近年来，单质铋（Bi）、$MoTe_2$、T_d-WTe_2 以及准一维铋基卤化物 α-Bi_4X_4 (X = Br, I)等材料均是高阶拓扑绝缘体的候选体系[2-6]。其中，T_d-WTe_2 通过输运实验在沿晶体 *a* 轴方向上的边界棱上观测到了约瑟夫森电流的存在，表明其沿该方向存在拓扑铰链态[3]。

在众多高阶拓扑候选材料中，铋基卤化物 α-Bi_4Br_4 凭借较大的体态能隙（约 180 meV）、各向异性的准一维晶格构型以及相对稳定的化学性质，成为高阶拓扑态研究中具有代表性的材料体系之

*收稿日期：2026-08-28；修回日期：2026-10-09
基金项目：国家自然科学基金（12461160274，12274193，12304223）；深圳市科技计划（JCYJ20230807093301003）；广东省量子科学战略专项（GDZX2201001）；广东省基础与应用基础研究基金（2022A1515010044）；南方科技大学-新加坡国立大学联合研究计划；深圳市发展和改革委员会材料基因组大科学设施平台重大科技基础设施项目
作者简介：童浩轩（2001－），男，硕士，主要从事高压调控拓扑绝缘体研究. E-mail：12332928@mail.sustech.edu.cn
张钰琪（1999-），女，博士研究生，主要从事拓扑材料纳米结构的生长和微结构表征以及新量子材料研究. E-mail：3120236001@bit.edu.cn
通讯作者：王秩伟（1983－），男，博士，教授，主要从事量子材料和纳米材料的生长、结构表征、物理性质研究. E-mail：zhiweiwang@bit.edu.cn
朱金龙（1981－），男，博士，副教授，主要从事高压下凝聚态物质的量子调控、高压原位激光加热诱导的高能物质体系以及新颖物性、天然气水合物的高压合成及中子表征、固态电解质晶体场设计与储能器件界面研究. E-mail：zhujl@sustech.edu.cn

录用稿，非最终出版稿

—[6-9]。从晶体学角度来看，α-Bi_4Br_4 属于单斜晶系，空间群为 $C2/m$。其晶格结构表现出显著的准一维特征：体系的基本构建单元是沿 b 轴方向的一维无限长分子链，链间通过弱范德华力结合形成二维单层，层与层之间进一步沿 c 轴方向以 AB 型堆垛方式堆垛形成三维材料，如图 1(a)所示[10]。近年来，角分辨光电子能谱和扫描隧道显微镜实验在动量空间和实空间中均观测到了该体系存在体能隙内的一维狄拉克型色散和拓扑无能隙态，证实了沿准一维链方向上（即沿 b 轴）拓扑铰链态的存在[6,11,12]。此外，在微纳尺度器件的量子输运测试中观测到 Aharonov-Bohm 振荡，同样从电输运角度确立了其常压下的高阶拓扑性[13, 14]。

在此基础上，高压条件下的物性调控为探索该体系拓扑态与超导态的关联提供了重要契机。在前期工作中，Li 等人与本课题组合作对 α-Bi_4Br_4 开展了系统的高压电输运和同步辐射 X 射线衍射研究，发现随着压力升高，体系在 3.8 GPa 时出现压力诱导的超导电性，超导转变温度 T_c 约为 6 K，且在 5.5 GPa 附近出现了第二超导相（SC-II）的迹象，这可能与 4.3 GPa 至 7.8 GPa 压力区间内由单斜 $C2/m$ 相到三斜 P-1 相的结构相变相关[15]。Yang 等人在高压电输运实验中也观察到约 1.9 GPa 时电阻在低温区出现异常下降，并在 5.4 GPa 附近趋于零电阻态，进一步证实了该体系压力诱导超导电性的演化行为[16]。

α-Bi_4Br_4 的准一维链状结构决定了其费米面及能带色散沿链方向（b 轴）与垂直链方向（a 轴）存在显著的各向异性，且拓扑铰链态局域于沿 b 轴的棱边上。常压下的电输运和光学实验也证实了该体系存在明显的各向异性[17,18]。然而，上述高压研究主要聚焦于整体物性的演化，尚未系统探究沿不同晶轴方向的电输运行为及其差异。因此，系统开展压力下 α-Bi_4Br_4 沿不同晶轴方向的电输运行为研究，对理解准一维高阶拓扑绝缘体在压力下的演化行为有重要科学意义。

基于上述背景，本研究综合运用原位高压拉曼光谱和沿不同晶轴的高压电输运测试，系统研究了 α-Bi_4Br_4 单晶在高压下的晶格动力学和电输运性质的演变规律。

1 实验方法

本研究中使用的 α-Bi_4Br_4 单晶采用固相反应法合成[19]。将按化学计量比(Bi ∶ Br = 1 ∶ 1)称量的高纯 Bi 块和 $HgBr_2$ 粉末密封在抽真空的石英管中。晶体生长过程在水平双温区管式炉中进行，热端和冷端温度分别设置为 265°C 和 210°C。经过两周的反应后，将石英管在 160°C 下进一步退火一个月，以提高结晶质量。通过该过程可以获得尺寸达 6 × 0.7 × 0.5 mm^3 的针状晶体。

α-Bi_4Br_4 的结构各向异性使其在生长过程中倾向于沿一维分子链方向择优生长，从而形成长条状单晶样品。在光学显微镜下，可以直接观察晶体的几何形态判定其晶轴取向：晶体的长轴对应于 b 轴，与之垂直的方向为 a 轴。图 1(c)进一步展示了经过切割处理后准备用于高压装样的待测样品的(001)面。附图 1 展示了高压装样的结果。

高压环境通过砧面直径为 300 μm 的金刚石对顶砧（Diamond anvil cell, DAC）产生。在高压原位拉曼光谱测试中，采用了配备 T301 不锈钢垫片的对称型 DAC。将垫片预压至约 30 μm 厚，并利用激光打孔在其中心钻出直径 150 μm 的圆孔作为样品腔。将样品装入样品腔中，并使用硅油作为传压介质。拉曼光谱在背散射几何构型下采集，所用设备为配备液氮制冷 CCD 探测器的 SpectraPro HRS-500 光谱仪。激发光源选用 532 nm 激光，功率为 1.65 mW，聚焦光斑直径为 3.0 μm。光栅刻线密度为 1200 g·mm^{-1}，单次信号采集时间设定为 300 s。在测量之前，使用标准单晶硅片的特征拉曼峰对光谱仪波数进行了校准。

对于高压电输运测量则采用由铍铜（BeCu）合金制成的无磁性 DAC。将 CuBe 垫片预压至约 30 μm，并在中心使用激光打孔打出一个直径 200 μm 的圆孔。为了确保电极与垫片间的绝缘性，孔内使用环氧树脂和立方氮化硼（cBN）粉末的混合物（质量比为 1:4）作为绝缘层。随后将 NaCl 传压介质、红宝石以及待测样品填充进样品腔。样品与外部导线及测试系统通过四根金电极连接，测试过程中通过调整电流施加方向以实现分别沿 a 轴和 b 轴的测量，如图 1(d)所示。电输运实验在 Quantum Design 公司生产的综合物性测量系统中进行，其最低温度可达 1.8 K，最高磁场可达 14 T。

最终录用，非最终出版稿

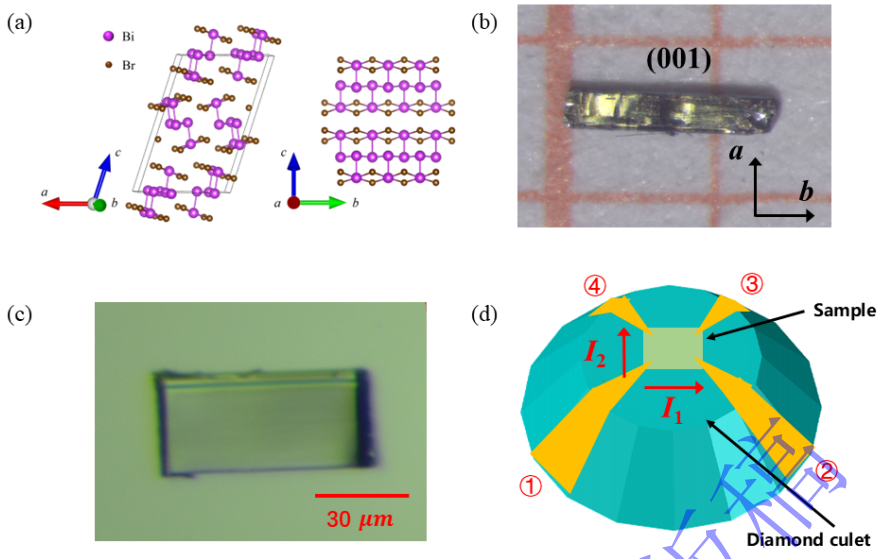


图 1 (a) α-Bi_4Br_4 晶体结构示意图，(b) α-Bi_4Br_4 单晶的光学图像，网格边长为 1 mm，(c) 准备用于高压加载的样品显微图像，(d) 电输运测量的电极分布示意图

Fig.1 (a) Schematic illustration of the crystal structure of α-Bi_4Br_4; (b) Optical micrograph of an α-Bi_4Br_4 single crystal, with a background grid size of 1 mm; (c) Optical micrograph of the sample prepared for high-pressure loading; (d) Schematic of the electrode configuration for high-pressure electrical transport measurements along different crystallographic axes

2 结果与分析

2.1 高压下的结构演化

为了研究 α-Bi_4Br_4 在压力调控下的微观晶格动力学演化，我们在室温下开展了原位高压拉曼光谱测试。在 1.7 GPa 的初始压力下，拉曼光谱展示了清晰的晶格振动特征，如图 2(a)所示。根据群论分析，常压下单斜 *C*2/*m* 空间群的体系共包含 12 个拉曼活性模式（$\Gamma_{C2/m} = 8A_g + 4B_g$）。结合第一性原理计算的声子色散关系以及同族化合物 β-Bi_4I_4 的拉曼光谱特征[20]作为参考，我们对图谱中的主要特征峰进行了模式指认，我们对图谱中的主要特征峰进行了模式指认，结果已在图中进行了标注。

图 2(b)展示了不同压力下各振动模式的拉曼频移。随着压力的升高，拉曼光谱整体散射强度逐渐衰减，大多数特征峰表现出单调蓝移，这符合晶格压缩的常规声子散射预期。然而，部分振动模式表现出非单调的频移行为。90 cm^{-1}附近的 B_{2g} 模式在约 2.6 GPa 时发生红移，随后恢复蓝移，10.2 GPa 附近的 B_{1g} 和 A_{2g} 模式也表现出类似的特征。这种声子软化现象通常归因于压力诱导的局部结构失稳或电子结构的潜在演化[21]。

当压力进一步增加时，光谱特征揭示了体系的结构相变过程：完全对称模式 A_{3g} 和 A_{4g} 在 5.4 GPa 时开始相互靠近，并在 6.3 GPa 时合并为一个宽化的包络峰；B_{2g} 模式随晶格无序度的增加及金属化背景的增强，在 6.3 GPa 时强度衰减至无法识别；对各模式拉曼频移随压力变化的线性拟合结果显示，多个振动模式的频移斜率在 6.8-7.6 GPa 区间内发生变化。综合上述特征谱线的演化与拟合斜率的改变，可将体系由单斜 *C*2/*m* 相到三斜 *P*-1 相的结构相变区间界定为 5.4-7.6 GPa。这一结论与 Li 等人通过原位高压单晶 X 射线衍射（HP-SXRD）所得结果高度一致：他们发现 α-Bi_4Br_4 在 4.3 GPa 以下保持 *C*2/*m* 结构，而在 7.8 GPa 时已完全转变为 *P-1* 结构，相变发生在 4.3–7.8 GPa 之间[15]。该结果为后续探究高压电输运性质提供了结构演化的依据。

限制录用，非最终出版稿

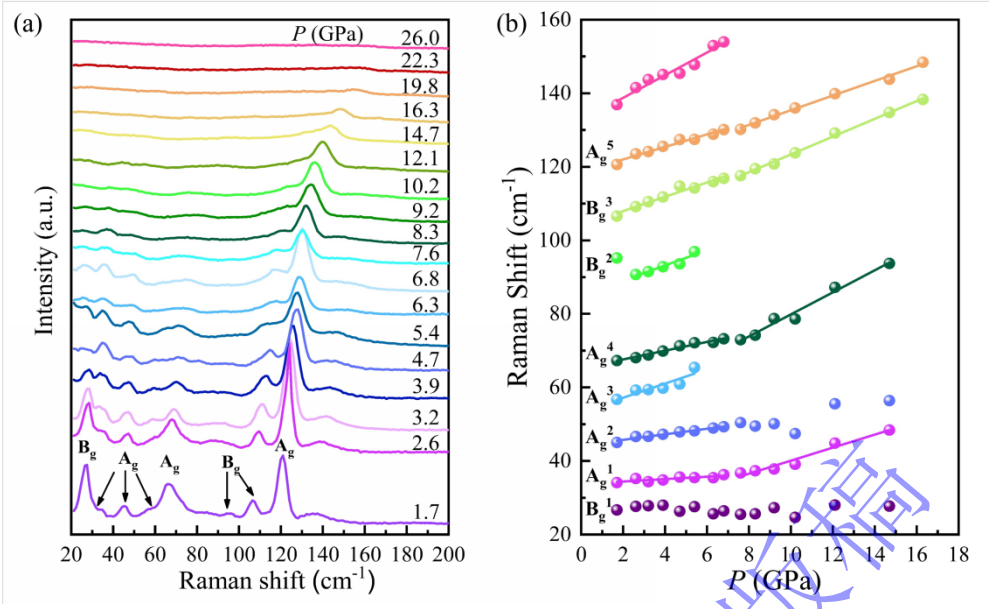


图 2 (a) 不同压力下的拉曼光谱图，(b) 各振动模式的拉曼频移随压力的变化

Fig.2 (a) Raman spectra of α-Bi_4Br_4 at various pressures; (b) Pressure dependence of the Raman shifts for various vibrational modes

2.2 高压下的各向异性电输运行为

为了探讨 α-Bi_4Br_4 的各向异性特征，特别是随着压力准一维晶体结构和电子结构演化对量子物态的影响，开展了电输运行为在不同晶轴方向上演化行为的研究，我们分别沿 *a* 轴和 *b* 轴测量了样品的电阻-温度(*R*-*T*)曲线。如图 3(a)和(d)所示，在低压区，样品在两个晶轴方向上均整体表现为半导体行为。降温过程中的非单调特征来源于多种物理机制：约 170 K 以上的输运主要由热激活机制主导；而在约 30-170 K 区间中，电阻随温度降低而下降，这归因于温度诱导的 Lifshitz 相变[16]；当温度降至约 30 K 以下时，Br 空位诱导的载流子局域化导致电输运转变为 Mott 变程跳跃机制主导，此时电阻随温度降低而升高[22]。

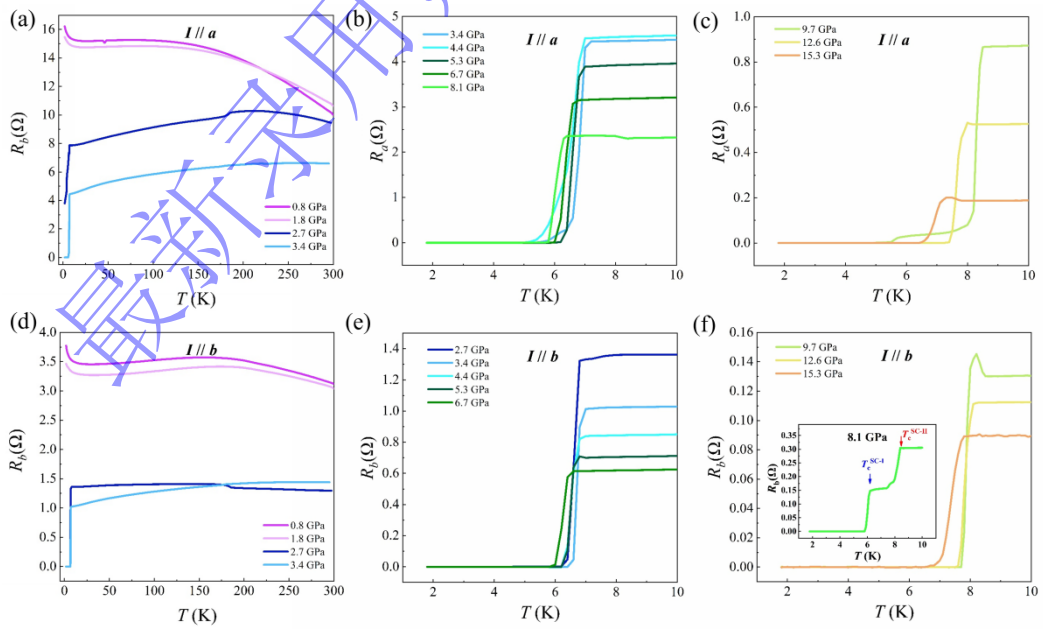


图 3 (a)-(c) 沿 *a* 轴方向不同压力下的电阻-温度(*R*-*T*)曲线，(d)-(f) 沿 *b* 轴方向不同压力下的电阻-温度(*R*-*T*)曲线

Fig.3 (a-c) Resistance-temperature (*R*-*T*) curves along the *a*-axis under various pressures; (d)-(f) *R*-*T* curves along the *b*-axis under various pressures

录用稿件，非最终出版稿

在 1.8–3.4 GPa 的半导体-金属转变区间内，体系逐渐进入第一超导相(SC-I)。沿 *b* 轴方向，样品在 2.7 GPa 时达到超导零电阻态；而沿 *a* 轴方向，出现零电阻的压力为 3.4 GPa。沿 *a* 轴出现零电阻的压力高于沿 *b* 轴，表现出压力滞后；在该压力区间内，两个方向的超导转变温度 T_c 均约为 6 K。当压力升高至 8.1 GPa 时，在沿 *b* 轴方向的 *R-T* 曲线中观测到“双台阶”型转变，即降温过程中电阻先后经历两次下降后才降至零；施加较小外磁场后，*b* 轴方向的 *R-T* 曲线中仍可分辨出双台阶特征，如图 3(f)插图所示。该双台阶特征与已有研究报道的 α-Bi_4Br_4 高压下两个超导相（SC-I 和 SC-II）的行为一致[15]。结合我们的实验数据，8.1 GPa 下 *b* 轴方向的 *R-T* 曲线中的双台阶可能对应两个独立的超导转变；其中较高温转变的 T_c 约为 8 K，可能对应 SC-II。在同一压力点，沿 *a* 轴方向的 *R-T* 曲线仅表现为单次转变，提示 SC-II 在 *a* 轴方向的出现也可能存在压力滞后。附图 2 展示了 10 K 时 *a* 轴和 *b* 轴电阻率的对比。施加外磁场后，超导态随磁场增大逐渐被抑制，如图 4 所示。利 Ginzburg-Landau 公式对未出现 SC-II 时的临界磁场进行非线性拟合，结果如图 4(d)和(h)所示。沿 *a* 轴和 *b* 轴的上临界场分别位于 3.9-5.0 T 和 4.9-8.7 T 区间，均低于对应的泡利顺磁极限 1.84T_c（约 11.4–12.8 T），提示磁场对 SC-I 超导态的抑制可能主要源于轨道效应。

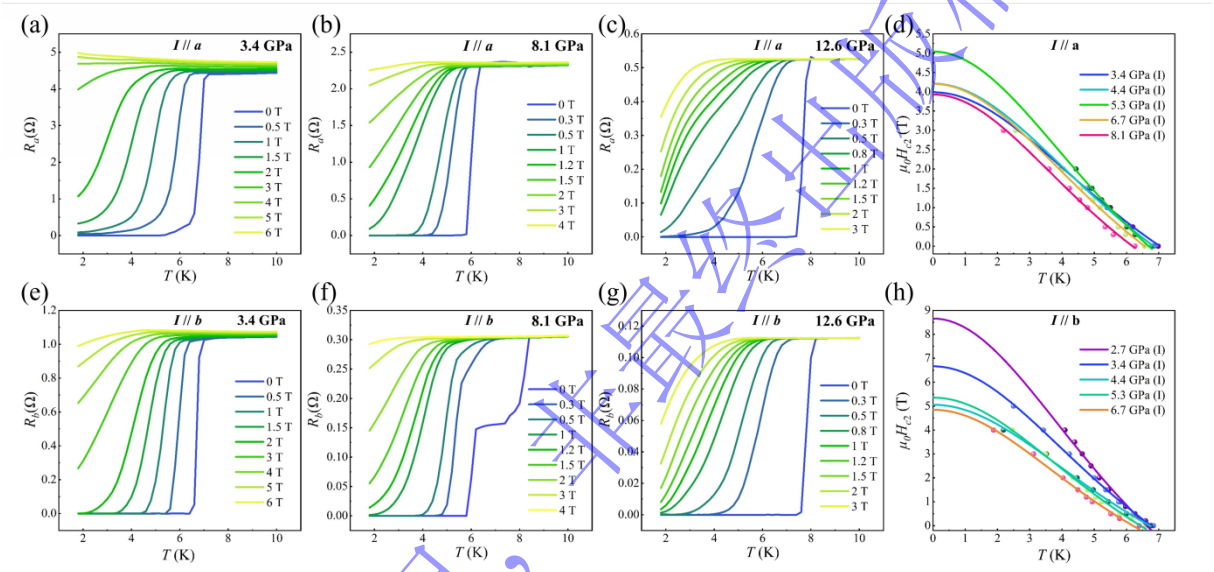


图 4 (a)-(c) 压力为 3.4、8.1 和 12.6 GPa 时，不同磁场下沿 *a* 轴的 *R-T* 曲线，(d) *a* 轴的上临界场 Ginzburg-Landau (G-L)拟合结果，(e)-(g) 分压力为 3.4、8.1 和 12.6 GPa 时，不同磁场下沿 *b* 轴的 *R-T* 曲线，(h) *b* 轴的 G-L 拟合结果

Fig.4 (a-c) R-T curves along the *a*-axis under various magnetic fields at pressures of 3.4, 8.1, and 12.6 GPa, respectively; (d) Ginzburg-Landau (G-L) fitting results of the upper critical field along the *a*-axis; (e-g) R-T curves along the *b*-axis under various magnetic fields at pressures of 3.4, 8.1, and 12.6 GPa, respectively; (h) G-L fitting results along the *b*-axis

上述各向异性可能源于 α-Bi_4Br_4 准一维晶体结构所导致的电子结构各向异性。角分辨光电子能谱（ARPES）研究表明，α-Bi_4Br_4 沿 *b* 轴方向的体能带色散较陡峭，相应的能带参数对晶格常数的变化更敏感[6]；而 *a* 轴方向能带色散相对平缓。当晶格间距被压缩时，*b* 方向的能带对晶格常数的变化更敏感，库珀对更优先在准一维链方向上形成。类似的超导配对在一维链方向优先形成的现象，在同样具有准一维构型的 $HfTe_3$ 中亦有报道[23]。

2.3 磁阻及霍尔分析

为了系统研究压力对电输运性质的影响，我们测量了 α-Bi_4Br_4 在不同压力下的磁阻和霍尔效应（附图 3、附图 4）。温度为 1.8 K 时，0.8 和 1.8 GPa 的磁阻曲线展现出尖峰状特征。这种在零场附近电阻急剧上升的尖峰状特征，这是弱反局域化效应的体现[24]。通常情况下，弱反局域化效应会出现在具有非平庸拓扑态或强自旋轨道耦合的系统中[25]。对于 α-Bi_4Br_4 而言，其起源并不明确，可能来源于内禀非平庸拓扑性质或重金属元素 Bi 的作用。随着压力进一步升高，弱反局域化效应随

录用稿，非最终出版稿

着超导态的出现而消失。此外，正常态（10 K）下，α-Bi_4Br_4 在≤ 4.4 GPa 的压力区间内磁阻随磁场增加表现出不饱和的线性正磁阻特征。随着压力上升，7 T 下的磁阻受到强烈抑制，沿 *b* 方向的高场磁阻在压力超过 1.8 GPa 时即开始显著衰减，而 *a* 方向的高场磁阻衰减则相对滞后。当压力达到 12.6 GPa 时，两个方向在 7 T 下的磁阻率均已低于 1%。此外，压力的上升导致了线性磁阻特征的消失，磁阻行为逐渐偏离线性依赖，转而呈现出类似于常规金属的抛物线型(B^2)特征[26]。

霍尔效应测量结果显示，基于半经典输运理论单带模型，我们提取了载流子浓度 *n* 与迁移率 *μ* 随压力的变化关系（附图 5）。在 5.3 GPa 以下，霍尔系数为负，表明体系输运由电子主导。0.8 GPa 和 1.8 GPa 时，体系具有较低的电子浓度和较高的迁移率，此时满足了 Abrikosov 机制要求的 $\mu B >> 1$，这正是 10 K 的磁阻曲线中出现线性磁阻的原因[27]。在 0.8-3.4 GPa 范围内，载流子浓度增大而迁移率降低，对应样品的金属化转变过程。2.7 GPa 下 R_{xy}-*B* 曲线表现出非线性特征（附图 4），表明存在多载流子类型的竞争，结合已有高压能带计算结果[15]，可推测此时导带和价带同时穿越费米能级，形成电子与空穴口袋共存的状态。当压力由 5.3 GPa 升至 6.7 GPa 时，霍尔系数符号由负转正，表明费米面发生重构，空穴口袋面积超过电子口袋，体系主导载流子从电子转变为空穴。该载流子类型反转的压力区间（5.3-6.7 GPa）与前文拉曼光谱确定的结构相变区间（5.4-7.6 GPa）高度吻合，表明载流子类型的转变是由压力诱导的结构相变所驱动的费米面重构所致。

2.4 讨论

基于拉曼光谱和输运测量的表征结果，我们构建了 α-Bi_4Br_4 样品的温度-压力相图，如图 5 所示。图中蓝色和红色符号分别代表沿 *a* 轴和 *b* 轴测得的超导转变温度 T_c，而两个超导相在不同晶轴方向上达到零电阻态的压力点分别用蓝色和红色进行了标注。超导态与拓扑性质可能的共存关系是本体系中值得进一步探讨的问题。常压下 α-Bi_4Br_4 的一维拓扑铰链态依赖 *C*2/*m* 空间群中旋转对称性的保护。高压拉曼实验使用硅油，高压电输运实验使用 NaCl，二者静水压性能不同[28]。在拉曼实验的 5.4–7.6 GPa 相变区间内，硅油已处于非静水压状态，这可能使相变区间宽化并导致起始压力偏高。NaCl 作为固体介质会产生偏应力，文献表明非静水压/单轴应力可降低超导起始压力，例如 Bi_2Te_3 在 NaCl 固体介质中约 3.2 GPa 出现超导，而在甘油较好静水压条件下需 7 GPa 以上[29,30]。因此，相对于 2019 年 Li 等采用硅油输运得到的 SC-I 零电阻压力（3.8 GPa）[15]，在我们以 NaCl 为传压介质的输运测量中，SC-I 零电阻压力较低（*b* 轴 2.7 GPa，*a* 轴 3.4 GPa），这可能受到 NaCl 偏应力的影响。尽管如此，拉曼确定的相变区间与霍尔载流子类型反转区间及已有 HP-SXRD 结果[15]给出的相变区间基本一致，表明传压介质差异可能影响特定转变压力，但不改变主要结论。

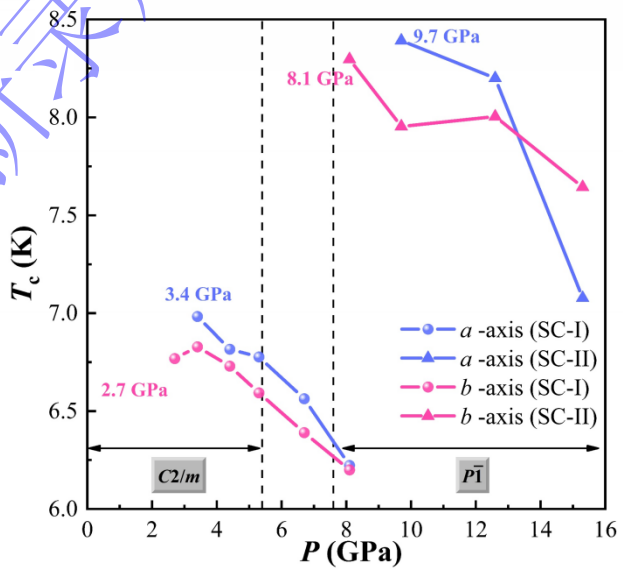


图 5 α-Bi_4Br_4 的温度-压力相图

Fig.5 Temperature-pressure phase diagram of α-Bi_4Br_4

最新录用，非最终出版稿

高压拉曼光谱测试表明，室温下体系的结构相变发生在约 5.4 GPa 以上。尽管在低温环境下，热力学效应可能会导致结构相变阈值发生一定改变，但考虑到 SC-I 相的零电阻态在约 2.7 GPa 时即已确立，该压力显然小于 5.4 GPa 的阈值，因此可以认为在进入 SC-I 相的初始压力区间内，α-Bi_4Br_4 始终保持为 *C*2/*m* 相，具备了维持拓扑铰链态所需的晶格对称性基础除此之外，SC-I 相处于半导体-金属转变区间内，已报道的计算结果也表明 α-Bi_4Br_4 在发生金属化转变时，拓扑不变量未发生改变[10]，这为考察该低压超导区间内拓扑电子态与超导的关系提供了理论动机。若拓扑铰链态在 2.7–5.4 GPa 区间内得以保留，则其与 SC-I 超导相可能在该体系中存在压力窗口上的重叠。需要强调的是，这种潜在共存是基于实验压力窗口与既有理论提出的待检验图像；正常态拓扑不变量的保留本身并不决定超导配对的空间分布或超导态的拓扑性质。后续研究需进一步检验该压力窗口内铰链态是否存续，以及其是否获得超导能隙。

由此推测，α-Bi_4Br_4 在一定的压力区间中可能存在 SC-I 超导态与拓扑铰链态的共存。若二者确实共存，铰链态可能通过近邻效应获得超导电性[31, 32]；沿 *b* 轴分布的拓扑铰链态也可能为 *b* 方向超导提供额外贡献，从而为实验上观察到 *b* 轴优先确立超导相干提供一种可能的微观机制。该推测目前尚缺乏直接实验证据，需进一步验证，但可为后续在该材料中探索拓扑超导候选态提供参考。

3 结 论

本研究通过原位高压拉曼光谱和高压电输运测试，研究了准一维高阶拓扑绝缘体 α-Bi_4Br_4 在压力下的晶格动力学与输运性质的演变规律。高压拉曼光谱表明 α-Bi_4Br_4 在约 5.4-7.6 GPa 的压力区间内发生了从单斜 *C*2/*m* 到三斜 *P*-1 的结构相变。沿不同晶轴的电输运测试结果表明，α-Bi_4Br_4 的高压电输运行为在 *a* 轴和 *b* 轴方向上存在差异性，SC-I 的零电阻态的确立以及 SC-II 相可能出现的压力区间，沿 *a* 轴方向相对于 *b* 轴均表现出一定的压力滞后性，反映出体系中存在较弱的各向异性。分析认为，这一现象可能来源于样品的晶体和电子结构各向异性。同时，我们发现在结构相变压力区间内，样品中主导载流子由电子转变为空穴，这反映了压力诱导结构相变对费米面的重构作用。此外，α-Bi_4Br_4 中 SC-I 超导相与拓扑铰链态的压力窗口可能存在重叠；但当前实验尚未直接探测拓扑铰链态，二者是否在同一压力区间内共存仍需进一步实验验证。我们的研究有助于加深 α-Bi_4Br_4 在压力调控下演化行为的认知，并为铋基卤化物家族的压力相图提供补充信息。

最新录用，非最终出版稿

致谢

感谢粤港澳大湾区（广东）量子科学中心对电输运测试的设备支撑。

参考文献

[1] SCHINDLER F, COOK A M, VERGNIORY M G, et al. Higher-order topological insulators [J]. Science Advances, 2018, 4(6): eaat0346.

[2] SCHINDLER F, WANG Z, VERGNIORY M G, et al. Higher-order topology in bismuth [J]. Nature Physics, 2018, 14(9): 918-924.

[3] CHOI Y-B, XIE Y, CHEN C-Z, et al. Evidence of higher-order topology in multilayer WTe_2 from Josephson coupling through anisotropic hinge states [J]. Nature Materials, 2020, 19(9): 974-979.

[4] LEE S, KANG M, KIM J, et al. Symmetry-controlled multi-gap superconductivity and higher-order topological phases of $MoTe_2$ [J]. Nature Communications, 2026, 17: 7685.

[5] ZHAO W X, YANG M, DU X, et al. Topological phase transition in quasi-one-dimensional bismuth iodide Bi_4I_4 [J]. npj Quantum Materials, 2024, 9(1): 103.

[6] ZHAO W X, YANG M, XU R Z, et al. Topological electronic structure and spin texture of quasi-one-dimensional higher-order topological insulator Bi_4Br_4 [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 8089.

[7] ZHOU J-J, FENG W, LIU C-C, et al. Large-gap quantum spin Hall insulator in single layer bismuth

monobromide Bi_4Br_4 [J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4767-4771.

[8] ZHOU J-J, FENG W, LIU G-B, et al. Topological edge states in single- and multi-layer Bi_4Br_4 [J]. New Journal of Physics, 2015, 17(1): 015004.

[9] HSU C-H, ZHOU X, MA Q, et al. Purely rotational symmetry-protected topological crystalline insulator α-Bi_4Br_4 [J]. 2D Materials, 2019, 6(3): 031004.

[10] HAN J, XIAO W, YAO Y. Quasi-one-dimensional topological material Bi_4X_4 (X= Br, I) [J]. Advances in Physics: X, 2022, 7(1): 2057234.

[11] NOGUCHI R, KOBAYASHI M, JIANG Z, et al. Evidence for a higher-order topological insulator in a three-dimensional material built from van der Waals stacking of bismuth-halide chains [J]. Nature Materials, 2021, 20(4): 473-479.

[12] SHUMIYA N, HOSSAIN M S, YIN J-X, et al. Evidence of a room-temperature quantum spin Hall edge state in a higher-order topological insulator [J]. Nature Materials, 2022, 21(10): 1111-1115.

[13] HOSSAIN M S, ZHANG Q, WANG Z, et al. Quantum transport response of topological hinge modes [J]. Nature Physics, 2024, 20(5): 776-782.

[14] LEFEUVRE J, KOBAYASHI M, PATRIARCHE G, et al. Quantum Coherent Transport of 1D Ballistic States in Second-Order Topological Insulator Bi_4Br_4 [J]. Physical Review X, 2026, 16(1): 011031.

[15] LI X, CHEN D, JIN M, et al. Pressure-induced phase transitions and superconductivity in a quasi 1-dimensional topological crystalline insulator α-Bi_4Br_4 [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116(36): 17696-17700.

[16] YANG M, LIU Y, ZHOU W, et al. Large-gap quantum spin Hall state and temperature-induced Lifshitz transition in Bi_4Br_4 [J]. ACS Nano, 2022, 16(2): 3036-3044.

[17] CHEN D Y, MA D S, LI Y K, et al. Quantum transport properties in single crystals of α-Bi_4I_4 [J]. Physical Review Materials, 2018, 2(11): 114408.

[18] HAN J, MAO P, CHEN H, et al. Optical bulk-boundary dichotomy in a quantum spin Hall insulator [J]. Science Bulletin, 2023, 68(4): 417-423.

[19] YANG M, LIU Y, ZHOU W, et al. Large-Gap Quantum Spin Hall State and Temperature-Induced Lifshitz Transition in Bi_4Br_4 [J]. ACS Nano, 2022, 16(2): 3036-3044.

[20] PISONI A, GAáL R, ZEUGNER A, et al. Pressure effect and superconductivity in the β-Bi_4I_4 topological insulator [J]. Physical Review B, 2017, 95(23): 235149.

[21] WU S, CHU W, LU Y, et al. Imaging Ultrafast Dynamics of Pressure-Driven Phase Transitions in Black Phosphorus and Anomalous Coherent Phonon Softening [J]. Nano Letters, 2024, 24(1): 424-432.

[22] GONG Z, LAI X, MIAO W, et al. Br-Vacancies Induced Variable Ranging Hopping Conduction in High-Order Topological Insulator Bi_4Br_4 [J]. Small Methods, 2024, 8(12): 2400517.

[23] LIU Z Y, LI J, ZHANG J F, et al. Quasi-one-dimensional superconductivity in the pressurized charge-density-wave conductor $HfTe_3$ [J]. npj Quantum Materials, 2021, 6(1): 90.

[24] CHEN D-Y, MA D, DUAN J, et al. Quantum transport evidence of boundary states and Lifshitz transition in Bi_4Br_4 [J]. Physical Review B, 2022, 106(7): 075206.

[25] LU H-Z, SHEN S-Q. Weak localization of bulk channels in topological insulator thin films [J]. Physical Review B, 2011, 84(12): 125138.

[26] NOVAK M, SASAKI S, SEGAWA K, et al. Large linear magnetoresistance in the Dirac semimetal TlBiSSe [J]. Physical Review B, 2015, 91(4): 041203.

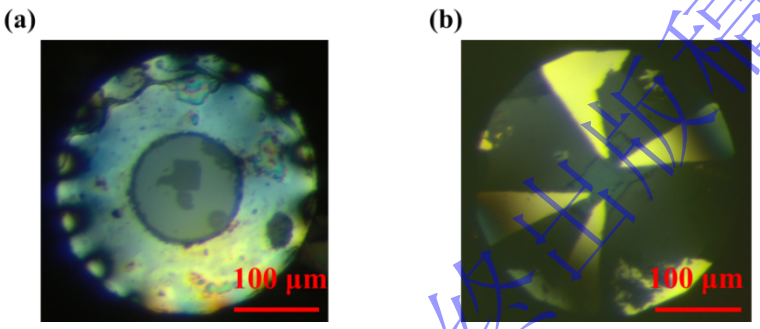
[27] ABRIKOSOV A A. Quantum magnetoresistance [J]. Physical Review B, 1998, 58(5): 2788-2794.

[28] KLOTZ S, CHERVIN J C, MUNSCH P, et al. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(7): 075413.

录用稿，非最终出版稿

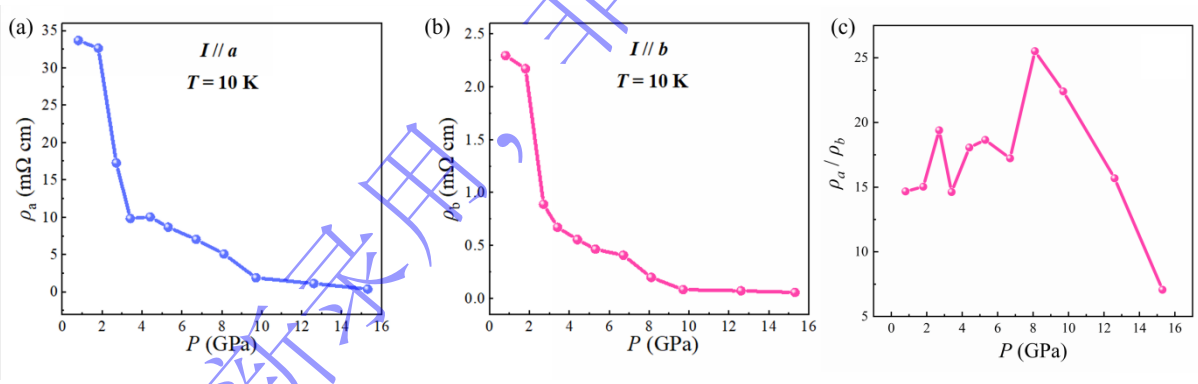
[29] ZHANG C, SUN L, CHEN Z, et al. Phase diagram of a pressure-induced superconducting state and its relation to the Hall coefficient of Bi_2Te_3 single crystals [J]. Physical Review B, 2011, 83(14): 140504.
[30] MATSUBAYASHI K, TERAI T, ZHOU J S, et al. Superconductivity in the topological insulator Bi_2Te_3 under hydrostatic pressure [J]. Physical Review B, 2014, 90(12): 125126.
[31] WANG D, KONG L, FAN P, et al. Evidence for Majorana bound states in an iron-based superconductor [J]. Science, 2018, 362(6412): 333-335.
[32] ZHANG P, YAJI K, HASHIMOTO T, et al. Observation of topological superconductivity on the surface of an iron-based superconductor [J]. Science, 2018, 360(6385): 182-186.

附录 A



附图 1 (a) 装载于 DAC 中用于原位拉曼光谱测试的 α-Bi_4Br_4 样品光学显微图像，传压介质为硅油，(b) 用于高压电输运测量的样品光学图像，传压介质为 NaCl

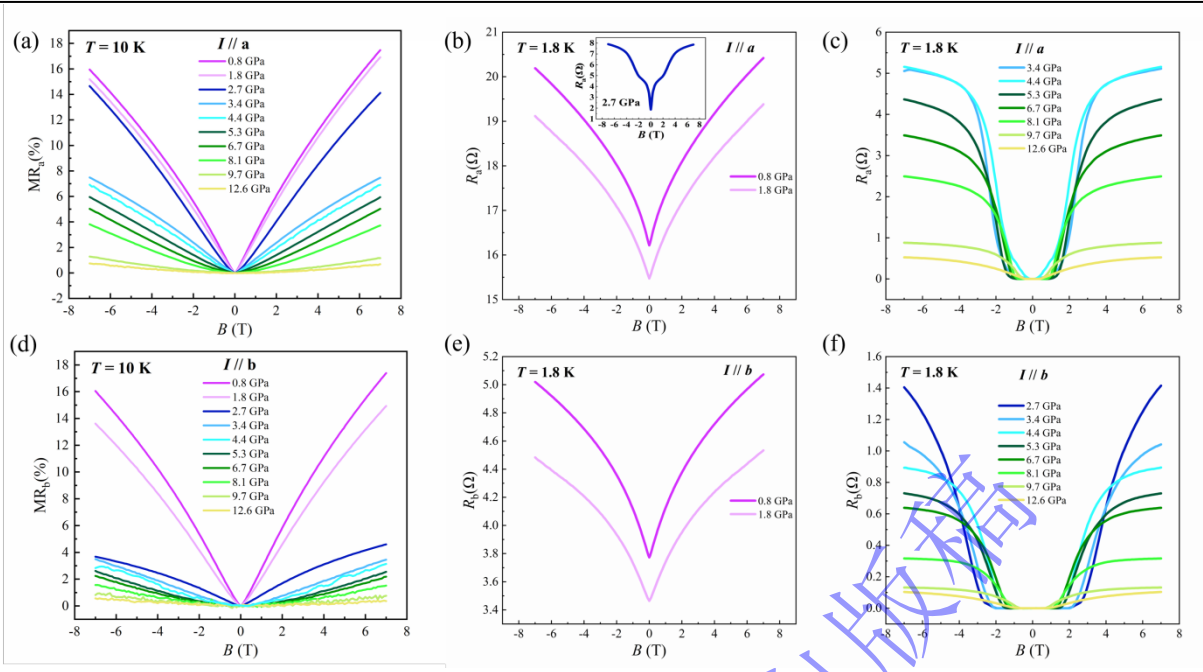
Fig.S1 (a) Optical micrograph of α-Bi_4Br_4 loaded in a DAC for in-situ Raman spectroscopy, with silicone oil as the PTM; (b) Optical image of the sample for high-pressure electrical transport measurements, with NaCl as the PTM



附图 2 温度为 10 K 时分别沿(a) *a* 轴方向与(b) *b* 轴方向的电阻率随压力的变化关系，(c) 电阻率比值 ρ_a/ρ_b 随压力的演化关系

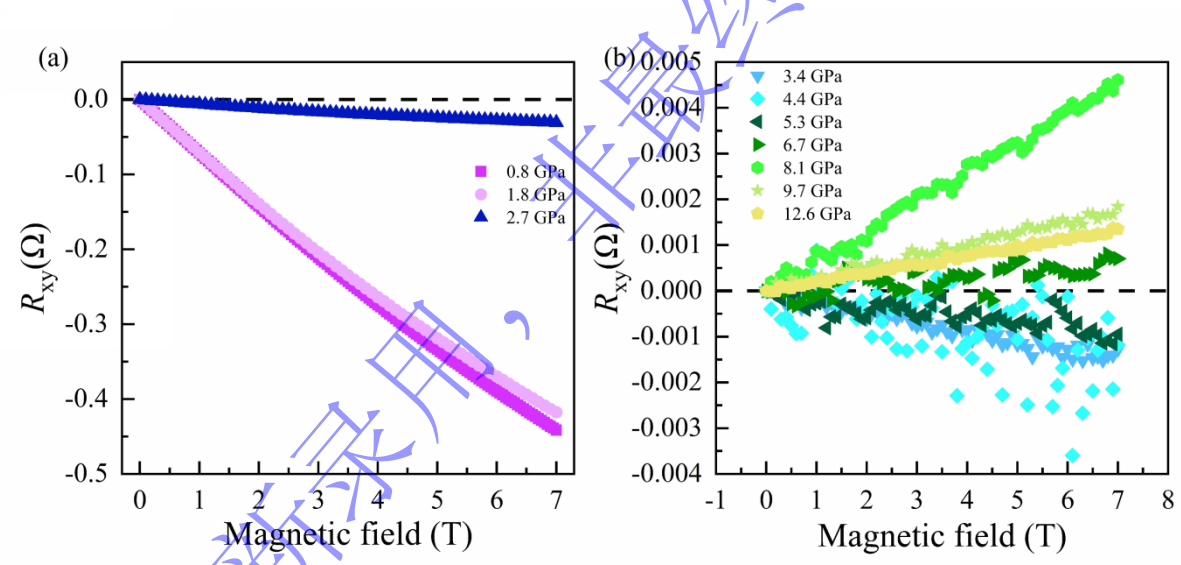
Fig.S2 Pressure dependence of the resistivity at 10 K along the (a) a-axis and (b) b-axis, respectively; (c) Evolution of the resistivity ratio ρ_a/ρ_b as a function of pressure.

录用稿件，非最终出版稿



附图 3 (a) 10 K 时沿 *a* 轴的磁阻，(b-c) 1.8 K 时沿 *a* 轴的磁阻，(d) 10 K 时沿 *b* 轴的磁阻，(e-f) 1.8 K 时沿 *b* 轴的磁阻

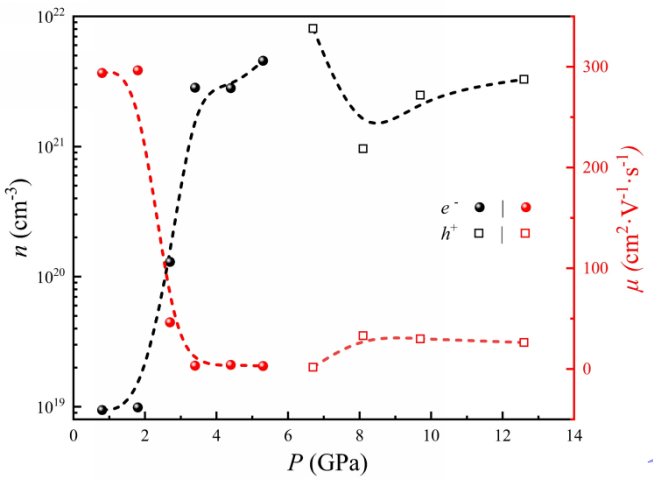
Fig.S3 (a) Magnetoresistance along the *a*-axis at 10 K; (b)-(c) Magnetoresistance along the *a*-axis at 1.8 K; (d) Magnetoresistance along the *b*-axis at 10 K; (e)-(f) Magnetoresistance along the *b*-axis at 1.8 K



附图 4 不同压力下霍尔电阻(R_{xy})随磁场(B)的变化

Fig.S4 Hall resistance (R_{xy}) as a function of magnetic field (B) under various pressures

录用录用，非最终出版稿



附图 5 载流子浓度 n 与迁移率 μ 随压力的变化关系

Fig.S5 Evolution of carrier concentration n and mobility μ as a function of pressure

High-Pressure Study of Quasi-One-Dimensional Higher-Order Topological Material α-Bi_4Br_4

TONG Haoxuan[1]，ZHANG Yuqi[2,3,4], ZHENG Qunfei[1], LIU Ying[5,6], JIA Yating[5,6], WANG Zhiwei[2,3], ZHU Jinlong[1,5,6]

(*1. Department of Physics, State Key Laboratory of Quantum Functional Materials, Guangdong Basic Research Center of Excellence for Quantum Science, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China*

2. Centre for Quantum Physics, Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement (MOE), School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China.

3. Beijing Key Lab of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China.

4. Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

5. Quantum Science Center of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area (Guangdong), Shenzhen 518045, Guangdong, China

6. Institute of Major Scientific Facilities for New Materials, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: High-pressure-induced superconducting transition and structural phase transition have been observed in the higher-order topological insulator α-Bi_4Br_4. By means of in situ high-pressure Raman spectroscopy and anisotropic high-pressure electrical transport measurements, we systematically investigated the lattice dynamics and electrical transport evolution of this system. High-pressure Raman spectroscopy reveals that α-Bi_4Br_4 undergoes a structural phase transition from monoclinic $C2/m$ to triclinic $P\text{-}1$ in the pressure range of approximately 5.4–7.6 GPa. Electrical transport measurements along different crystallographic axes show that the superconducting zero-resistance state is established at 2.7 GPa along the quasi-one-dimensional chain direction (b-axis), while along the interchain direction (a-axis) it requires 3.4 GPa, exhibiting weak anisotropy; the superconducting transition temperature T_c along both directions is

最新录用，非最终出版稿

about 6 K. As the pressure is further increased to 8.1 GPa, a two-step superconducting transition emerges along the *b*-axis, possibly corresponding to the emergence of a second superconducting phase (SC-II) with $T_c \approx 8$ K. Hall-effect measurements indicate that in the pressure range of 5.3–6.7 GPa, the dominant charge carriers change from electrons to holes, which is closely related to the Fermi-surface reconstruction driven by the structural phase transition. Combining all the above results, α-Bi_4Br_4 may host a coexistence of the SC-I superconducting phase and topological hinge states in the pressure range of approximately 2.7–5.4 GPa. The results deepen the understanding of the evolution of α-Bi_4Br_4 under high pressure and provide a clear pressure window for further exploring the correlation between superconductivity and topological electronic states in this higher-order topological material.

Keywords: higher-order topological systems; high-pressure single-crystal transport; structural phase transition; α-Bi_4Br_4

最新录用，非最终出版稿