

**Supporting Information for:**

**Low Ca<sup>2+</sup> concentration doping enhances the mechanical properties and ionic conductivity of Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> superionic conductors based on first-principles**

**Bowen Huang,<sup>a</sup> Junbo Zhang,<sup>b</sup> Yutao Shi,<sup>b</sup> Xiaodong Lu,<sup>b</sup> Jingjing Zhang,<sup>b</sup> Bingbing Chen,<sup>b,\*</sup> Jianqiu Zhou<sup>a, b, \*</sup> and Rui Cai<sup>c</sup>.**

<sup>a</sup> Department of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing, 210009, Jiangsu Province, China

<sup>b</sup> Department of Energy Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing, 210000, Jiangsu Province, China

<sup>c</sup> State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing, 210009, Jiangsu Province, China

\*Corresponding author

---

## Elastic parameters calculation methods

Based on the first-principles calculation of density function theory (DFT), the polymorphic modulus can be approximated by Voigt method and Reuss method. The approximate relationship between  $G_V$ ,  $G_R$ ,  $B_V$  and  $B_R$  is obtained according to Voigt and Reuss:

$$\begin{aligned} G_V &= \frac{1}{15} [(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \\ G_R &= 15 \left[ \frac{1}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \right] \\ B_V &= \frac{(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})}{9} \\ B_R &= \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \end{aligned} \quad (1)$$

Where  $C_{ij}$  and  $S_{ij}$  represent the elastic stiffness constant and the elastic compliance constant, respectively, collectively referred to as the elastic constant, which determines the stiffness of the crystal against external strain. According to the theory of elasticity, a  $6 \times 6$  symmetric matrix is needed to describe the relationship between stress and strain. Both the c-phase and the t-phase of  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  have symmetry, Therefore, the independent constants of the two phases are reduced to nine:  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$  respectively.

The calculation relation of shear modulus ( $G$ ) and bulk modulus ( $B$ ) is derived by Voigt-Reuss-Hill (VRH) averaging method, as follows:

$$\begin{aligned} G &= \frac{G_R + G_V}{2} \\ B &= \frac{B_R + B_V}{2} \end{aligned} \quad (2)$$

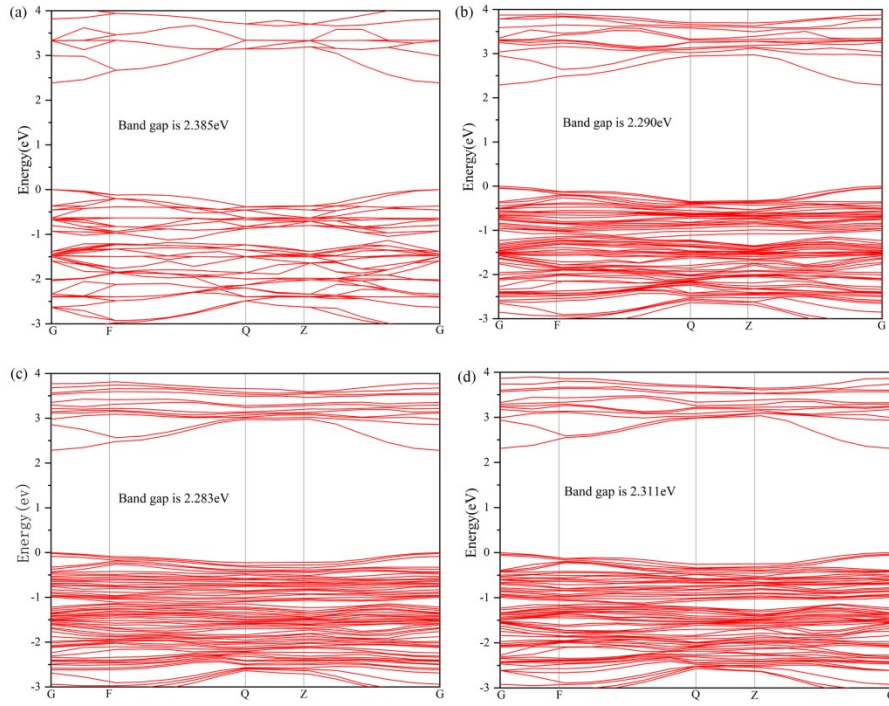
Where  $G_V$  and  $G_R$  are the shear moduli of Voigt and Reuss, respectively, and  $B_V$  and  $B_R$  are the bulk moduli of Voigt and Reuss, respectively.

Young's modulus ( $E$ ) and Poisson's ratio ( $\nu$ ) can be calculated by the following equation.

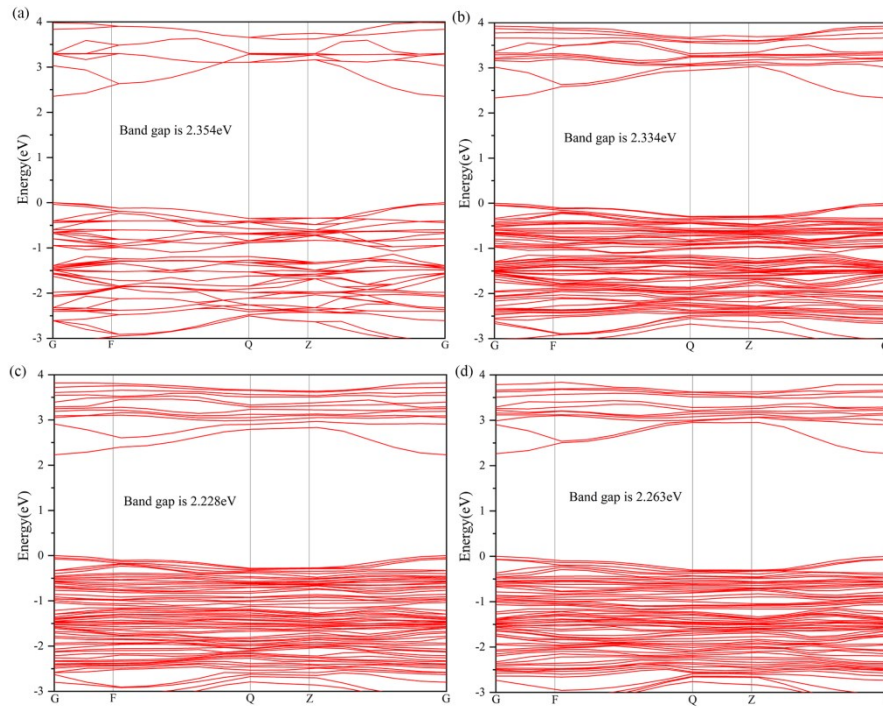
$$\begin{aligned} E &= \frac{9BG}{3B + G} \\ \nu &= \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \end{aligned} \quad (3)$$

Criteria for evaluating the stability of elastic constants.

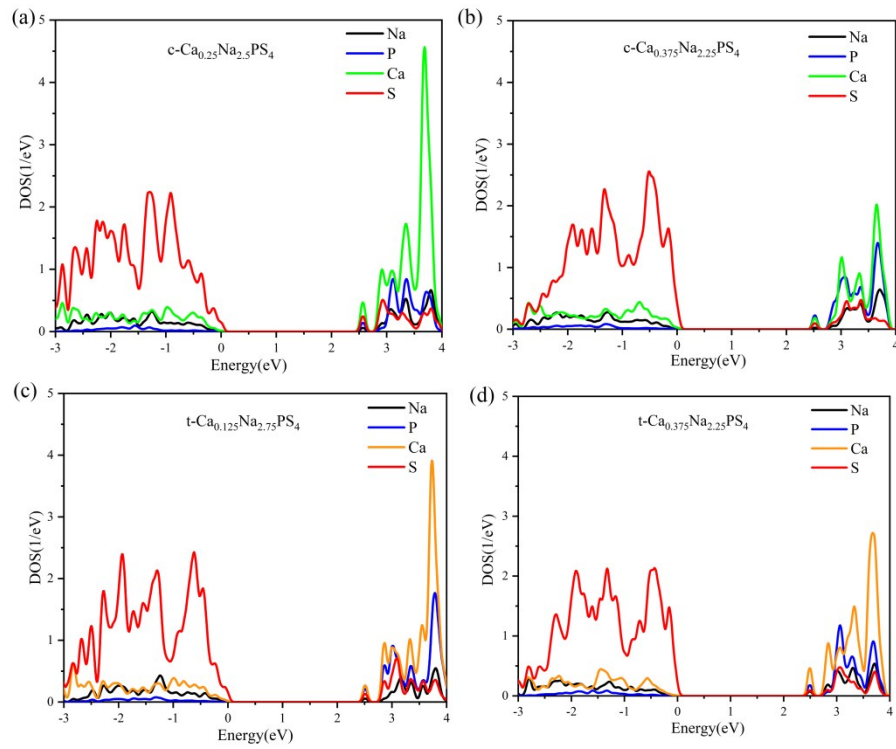
$$\begin{aligned}
C_{ij} (i = j) &> 0 \\
C_{11} + C_{22} - 2C_{12} &> 0 \\
C_{11} + C_{33} - 2C_{13} &> 0 \\
C_{22} + C_{33} - 2C_{23} &> 0 \\
C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} &> 0
\end{aligned}
\tag{4}$$



**Figure S1.** The band gap structure of cubic  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ . (a) The band gap structure of  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ . (b) The band gap structure of  $\text{Ca}_{0.125}\text{Na}_{2.75}\text{PS}_4$ . (c) The band gap structure of  $\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{2.5}\text{PS}_4$ . (d) The band gap structure of  $\text{Ca}_{0.375}\text{Na}_{2.25}\text{PS}_4$ .



**Figure S2.** The band gap structure of tetragonal Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. (a) The band gap structure of Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. (b) The band gap structure of Ca<sub>0.125</sub>Na<sub>2.75</sub>PS<sub>4</sub>. (c) The band gap structure of Ca<sub>0.25</sub>Na<sub>2.5</sub>PS<sub>4</sub>. (d) The band gap structure of Ca<sub>0.375</sub>Na<sub>2.25</sub>PS<sub>4</sub>.



**Figure S3.** Projected DOS of cubic and tetragonal  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ . (a) Projected DOS of  $c\text{-Ca}_{0.25}\text{Na}_{2.5}\text{PS}_4$ . (b) Projected DOS of  $c\text{-Ca}_{0.375}\text{Na}_{2.25}\text{PS}_4$ . (c) Projected DOS of  $t\text{-Ca}_{0.125}\text{Na}_{2.75}\text{PS}_4$ . (d) Projected DOS of  $t\text{-Ca}_{0.375}\text{Na}_{2.25}\text{PS}_4$ .

**Table S1.** Calculation of formation energies of Ca and Na vacancies with different concentrations at different sites.

Composition	Ca <sup>2+</sup> doped site	Na vacancy site	Formation energy(eV)
c-Ca <sub>0.125</sub> Na <sub>2.75</sub> PS <sub>4</sub>	Na I	Na I	0.348
	Na I	Na II	0.627
	Na II	Na I	0.248
	Na II	Na II	0.347
c- Ca <sub>0.25</sub> Na <sub>2.5</sub> PS <sub>4</sub>	Na I, Na I	Na I, Na I	0.758
	Na I, Na I	Na I, Na II	0.782
	Na I, Na I	Na II, Na II	0.792
	Na II, Na II	Na I, Na I	0.357
	Na II, Na II	Na I, Na II	0.377
	Na II, Na II	Na II, Na II	0.387
	Na I, Na II	Na I, Na I	0.397
	Na I, Na II	Na I, Na II	0.476
t- Ca <sub>0.125</sub> Na <sub>2.75</sub> PS <sub>4</sub>	Na I, Na II	Na II, Na II	0.672
	Na I	Na I	0.654
	Na I	Na II	0.778
	Na II	Na I	0.387
t- Ca <sub>0.25</sub> Na <sub>2.5</sub> PS <sub>4</sub>	Na II	Na II	0.397
	Na I, Na I	Na I, Na I	0.732
	Na I, Na I	Na I, Na II	0.879
	Na I, Na I	Na II, Na II	0.891
	Na II, Na II	Na I, Na I	0.264
	Na II, Na II	Na I, Na II	0.293
	Na II, Na II	Na II, Na II	0.323
	Na I, Na II	Na I, Na I	0.387
	Na I, Na II	Na I, Na II	0.642
	Na I, Na II	Na II, Na II	0.666

**Table S2.** Calculation of formation energies of Ca and Na vacancies with different concentrations at different sites.

Composition	Ca <sup>2+</sup> doped site	Na vacancy site	Formation energy(eV)	
c- Ca <sub>0.375</sub> Na <sub>2.25</sub> PS <sub>4</sub>	Na I, Na I, Na I	Na I, Na I, Na I	0.733	
	Na I, Na I, Na I	Na II, Na I, Na I	0.759	
	Na I, Na I, Na I	Na I, Na II, Na II	0.810	
	Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II	0.822	
	Na II, Na II, Na II	Na I, Na I, Na I	0.472	
	Na II, Na II, Na II	Na II, Na I, Na I	0.493	
	Na II, Na II, Na II	Na I, Na II, Na II	0.511	
	Na II, Na II, Na II	Na II, Na II, Na II	0.558	
	Na II, Na I, Na I	Na I, Na I, Na I	0.673	
	Na II, Na I, Na I	Na II, Na I, Na I	0.682	
	Na II, Na I, Na I	Na I, Na II, Na II	0.693	
	Na II, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II	0.697	
	Na II, Na II, Na I	Na I, Na I, Na I	0.654	
	Na II, Na II, Na I	Na II, Na I, Na I	0.655	
	Na II, Na II, Na I	Na I, Na II, Na II	0.660	
	Na II, Na II, Na I	Na II, Na II, Na II	0.662	
	t- Ca <sub>0.375</sub> Na <sub>2.25</sub> PS <sub>4</sub>	Na I, Na I, Na I	Na I, Na I, Na I	0.765
		Na I, Na I, Na I	Na II, Na I, Na I	0.782
Na I, Na I, Na I		Na I, Na II, Na II	0.810	
Na I, Na I, Na I		Na II, Na II, Na II	0.812	
Na II, Na II, Na II		Na I, Na I, Na I	0.487	
Na II, Na II, Na II		Na II, Na I, Na I	0.529	
Na II, Na II, Na II		Na I, Na II, Na II	0.551	
Na II, Na II, Na II		Na II, Na II, Na II	0.573	
Na I, Na I, Na II		Na I, Na I, Na I	0.724	
Na I, Na I, Na II		Na II, Na I, Na I	0.734	
Na I, Na I, Na II		Na I, Na II, Na II	0.740	
Na I, Na I, Na II		Na II, Na II, Na II	0.749	
Na I, Na II, Na II		Na I, Na I, Na I	0.646	
Na I, Na II, Na II		Na II, Na I, Na I	0.654	
Na I, Na II, Na II		Na I, Na II, Na II	0.665	
Na I, Na II, Na II		Na II, Na II, Na II	0.685	

**Table S3.** Calculation of formation energies of Ca and Na vacancies with different concentrations at different sites.

Composition	Ca <sup>2+</sup> doped site	Na vacancy site	Formation energy(eV)
c-Ca <sub>0.5</sub> Na <sub>2</sub> PS <sub>4</sub>	Na I, Na I, Na I, Na I	Na I, Na I, Na I, Na I	1.054
	Na I, Na I, Na I, Na I	Na II, Na I, Na I, Na I	1.067
	Na I, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na I, Na I	1.076
	Na I, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na I	1.147
	Na I, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na II	1.197
	Na II, Na II, Na II, Na II	Na I, Na I, Na I, Na I	0.546
	Na II, Na II, Na II, Na II	Na II, Na I, Na I, Na I	0.547
	Na II, Na II, Na II, Na II	Na II, Na II, Na I, Na I	0.554
	Na II, Na II, Na II, Na II	Na II, Na II, Na II, Na I	0.555
	Na II, Na II, Na II, Na II	Na II, Na II, Na II, Na II	0.556
	Na II, Na I, Na I, Na I	Na I, Na I, Na I, Na I	0.682
	Na II, Na I, Na I, Na I	Na II, Na I, Na I, Na I	0.687
	Na II, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na I, Na I	0.693
	Na II, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na I	0.888
	Na II, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na II	0.992
	Na II, Na II, Na I, Na I	Na I, Na I, Na I, Na I	0.613
	Na II, Na II, Na I, Na I	Na II, Na I, Na I, Na I	0.662
	Na II, Na II, Na I, Na I	Na II, Na II, Na I, Na I	0.667
	Na II, Na II, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na I	0.672
	Na II, Na II, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na II	0.677
	Na II, Na II, Na II, Na I	Na I, Na I, Na I, Na I	0.596
	Na II, Na II, Na II, Na I	Na II, Na I, Na I, Na I	0.597
	Na II, Na II, Na II, Na I	Na II, Na II, Na I, Na I	0.598
	Na II, Na II, Na II, Na I	Na II, Na II, Na II, Na I	0.609
	Na II, Na II, Na II, Na I	Na II, Na II, Na II, Na II	0.610



**Table S4.** Calculation of formation energies of Ca and Na vacancies with different concentrations at different sites.

Composition	Ca <sup>2+</sup> doped site	Na vacancy site	Formation energy(eV)
t- c-Ca <sub>0.5</sub> Na <sub>2</sub> PS <sub>4</sub>	Na I, Na I, Na I, Na I	Na I, Na I, Na I, Na I	0.948
	Na I, Na I, Na I, Na I	Na II, Na I, Na I, Na I	0.959
	Na I, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na I, Na I	0.968
	Na I, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na I	1.031
	Na I, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na II	1.077
	Na II, Na II, Na II, Na II	Na I, Na I, Na I, Na I	0.492
	Na II, Na II, Na II, Na II	Na II, Na I, Na I, Na I	0.494
	Na II, Na II, Na II, Na II	Na II, Na II, Na I, Na I	0.498
	Na II, Na II, Na II, Na II	Na II, Na II, Na II, Na I	0.499
	Na II, Na II, Na II, Na II	Na II, Na II, Na II, Na II	0.537
	Na II, Na I, Na I, Na I	Na I, Na I, Na I, Na I	0.618
	Na II, Na I, Na I, Na I	Na II, Na I, Na I, Na I	0.623
	Na II, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na I, Na I	0.799
	Na II, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na I	0.892
	Na II, Na I, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na II	0.893
	Na II, Na II, Na I, Na I	Na I, Na I, Na I, Na I	0.595
	Na II, Na II, Na I, Na I	Na II, Na I, Na I, Na I	0.599
	Na II, Na II, Na I, Na I	Na II, Na II, Na I, Na I	0.604
	Na II, Na II, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na I	0.609
	Na II, Na II, Na I, Na I	Na II, Na II, Na II, Na II	0.613
	Na II, Na II, Na II, Na I	Na I, Na I, Na I, Na I	0.537
	Na II, Na II, Na II, Na I	Na II, Na I, Na I, Na I	0.538
	Na II, Na II, Na II, Na I	Na II, Na II, Na I, Na I	0.548
	Na II, Na II, Na II, Na I	Na II, Na II, Na II, Na I	0.549
	Na II, Na II, Na II, Na I	Na II, Na II, Na II, Na II	0.551

---

**Table S5.** Calculation of B/G values of pure phase and doped phase with different concentration of Ca<sup>2+</sup> based on first-principles.

---

<b>Composition</b>	<b>B/G</b>
c-Na <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	1.25
c-Ca <sub>0.125</sub> Na <sub>2.75</sub> PS <sub>4</sub>	1.56
c-Ca <sub>0.25</sub> Na <sub>2.5</sub> PS <sub>4</sub>	1.39
c-Ca <sub>0.375</sub> Na <sub>2.25</sub> PS <sub>4</sub>	1.32
c-Ca <sub>0.5</sub> Na <sub>2</sub> PS <sub>4</sub>	1.27
t-Na <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	1.44
t-Ca <sub>0.125</sub> Na <sub>2.75</sub> PS <sub>4</sub>	1.23
t-Ca <sub>0.25</sub> Na <sub>2.5</sub> PS <sub>4</sub>	1.51
t-Ca <sub>0.375</sub> Na <sub>2.25</sub> PS <sub>4</sub>	1.40
t-Ca <sub>0.5</sub> Na <sub>2</sub> PS <sub>4</sub>	1.35

---