

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LARECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي الاغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

Par : LOUAZANI Halima

THÈME

Recherche de nouveaux biomarqueurs

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Lefkaier Iben Khaldoun</i>	<i>Professeur</i>	<i>UATL</i>	<i>Président</i>
<i>Ben ahmed Ziyad</i>	<i>MCA</i>	<i>UATL</i>	<i>Examinateur</i>
<i>Benarrache Souad</i>	<i>MCA</i>	<i>L'ENSL</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Benmoulai Hebboul Zoulikha</i>	<i>MCA</i>	<i>UATL</i>	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2020-2021

Dédicace

Je dédie ce travail (Mémoire de master)

A Mes parents, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études, les remerciements pour leur soutien, leur l'amour que vous m'avez apportés et leur encouragement

Je souhaite que Dieu vous donne santé, bonheur et longue vie.

À ma chère sœur : kaltoum.

À tous mes chers frères qui n'ont jamais refusé de m'aider .

À toutes mes cousines Karima ,Imane , Laila ,Donia pour leur gentillesse .

À les fils de mon frère Abd Elrahmen, Bilal ma plus grande source de bonheur

À toute ma famille ainsi qu'à mes amis.

*À tous mes amis qui m'aident beaucoup dans ma vie (Imane, Soumia, Asmaa, Nour Elhouda ,
et à tous mes amis sans exception).*

A Mes collègues d'études de la spécialité de Chimie Organique. et bien sur à ma collègue

Fatima Zahra Ben Arab

A tous mes enseignants merci beaucoup.

Remerciements

Avant tout, je remercie "**Allah**" tout puissant de nous avoir donné la Volonté, la santé et la patience durant nos années d'études et surtout pendant la réalisation de ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique département sciences de la matière Université Amar Telidji de Laghouat, dirigé par l'ingénieur Madame **BENMOULAI Sara** et le technicien **ZIANI Hossin** Je suis très reconnaissante pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie tout particulièrement avec mes plus sincère gratitude mon encadrant Madame **BENMOULAI HEBBOUL Zoulikha**, maitre de conférences à l'université Amar Telidji de Laghouat qui a fait preuve de patience, d'enthousiasme, pour les multiples conseils et pour tout le temps qu'elle m'a consacrée à diriger ce mémoire. J'ai pu bénéficier de son expérience.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **LEFKAIER Iben Khaldoun** Professeur à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur **BEN AHMED Ziyad**, maitre de conférences au département de sciences de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat, et à Mademoiselle **BENARRACHE Souad** Maître de conférences à l'école normale supérieure de Laghouat pour m'avoir fait l'honneur d'être les examinateurs de ce travail.

Et enfin un grand merci à l'ensemble des membres du LPCM et LPM qui par leurs compétences et leurs gentillesse nous ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère agréable.

« Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas, c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles » Sénèque

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Schéma de principe d'une expérience de doublage de fréquence par un cristal	11
I.2	Interprétation quantique du processus de doublage de fréquence.	11
I.3	Illustration de la procédure de préparation des solutions colloïdales après ultrasonication (gauche) et suivi de la décantation des solutions mères par DLS (droite).	16
II.1	Représentation graphique de $E_g = f(\text{Intensité en SHG})$ pour quatre familles.	23
II.2	Représentation graphique de $E_g = f(\text{Intensité en SHG})$ pour cinq familles	24
II.3	Description du mode opératoire (Etape 1)	26
II-4	Diffractogramme de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	27
II-5	Spectre UV-V de la solution $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	27
II-6	Diffractogramme du mélange solide après traitement à 150°C	28
II-7	Méthode de Scherrer calcul de la taille des particules après le traitement à 150°C	30
II-8	Méthode de Williamson-hall la distribution des tailles des particules a- avant traitement à 150°C , b-après le traitement à 150°C	31

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I-1	La liste des groupes spatiaux non-centrosymétriques .	13
I.2	Systèmes cristallins et types d'axes optiques.	14
I-3	Méthodes de synthèse et propriétés physico-chimiques des différents nanocristaux étudiés par Yannick et al.	17
II-1	110/421 Matériaux pour 4 familles Intensité en SHG x KDP et Eg (ev).	21
II-2	77/421 suite des Matériaux pour 5 familles Intensité en SHG x AGS et Eg (ev).	22
Annexe	Tableau des matériaux avec les valeurs des Eg et des SHG	50

La liste des abréviations et les symboles

ONL	Optique Non Linéaire
GSH	La génération du second harmonique
HRS	technique Hyper-Rayleigh Scattering
Eg	Energie de Gap
h	Constante de Planck
c	La vitesse de la lumière
λ	Longueur d'onde
NP	Nano particule
NPH	Nano particule harmonique
DLS	Dynamique light scattering (Diffusion dynamique de la Lumière)

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	6
Partie I : Recherche bibliographique	
I.1. Généralités sur l'optique non linéaire	9
1. Définitions	9
2. Les effets de la polarisation quadratique:	10
I.3. Les conditions nécessaires pour l'activité optique quadratique	12
I.3.1. La non centrosymétrie	12
I.3.2. La birefringence	14
2.1. Anisotropies cristallines	14
2.2. Anisotropies optiques	14
2.3. Axe optique	14
I.3.3. La dureté	15
I.3.4. La fenêtre de transparence	15
I-4 Quantification des propriétés optiques non-linéaires pour les nanoparticules	15
Partie II : La Partie Expérimentale	
I. Introduction	19
II-1.définition d'un biomarqueur	
II-Prédiction des nouveaux Biomarkers	20
II-2. Synthèse et caractérisation du nouveau matériau chloro-iodate de cobalt CoIO_3Cl	24
III.1. La description du mode opératoire	24
Etape 1: Synthèse et caractérisation de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	25
Etape 2 :Insertion de chlorure dans la structure $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	28
Interprétation des résultats	31
Conclusion générale	33
Références bibliographiques	34
Annexe	50
Résumé	

INTRODUCTION
GENERALE

Ces dernières années, l'intérêt porté aux nanosciences et nanotechnologies n'a cessé d'augmenter et le nombre de groupes scientifiques travaillant dans ce domaine augmente aussi régulièrement. Ce domaine regroupe toutes les études portant sur des objets et/ou des systèmes se situant à l'échelle nanométrique c'est-à-dire entre 1 et 100 nm. À cette échelle, ces derniers peuvent en effet acquérir de nouvelles propriétés avec des effets de taille observés par exemple en optique, en chimie catalytique, en mécanique et en magnétisme. Ces propriétés peuvent être totalement différentes de celles des systèmes massifs ou des atomes et molécules isolés [1]. Le superparamagnétisme des oxydes de fer, le comportement métallique ou semi-conducteur des nanotubes de carbone et les propriétés de fluorescence des boîtes quantiques font partie des exemples bien référencés. D'autres applications et perspectives aux frontières de la chimie, physique, médecine, biologie, électronique,....., sont très encourageantes et parmi les nombreuses voies en développement on pourrait citer les nanocomposites contre le feu ou à propriétés de barrière aux gaz, les dispositifs d'affichage, les nanoparticules pour la protection électromagnétique et pour le diagnostic médical...

Dans la plupart des cas, synthétiser des nanoparticules de taille et de morphologie bien contrôlées est nécessaire au développement de ces nouvelles applications. Ce travail s'intéresse plus particulièrement aux domaines biologique et médical. Les nanoparticules peuvent pénétrer plus facilement les cellules, les tissus et nos organes que des particules micrométriques. Ainsi, l'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées comme marqueurs optiques spécifiques en imagerie biologique pourrait ouvrir de nouvelles voies pour le traitement et le diagnostic précoce de certains cancers. Depuis l'utilisation des premières molécules organiques fluorescentes, différents types de nanoparticules semi-conductrices (e.g. CdSe, CdS et ZnS) et d'oxydes (SiO₂, Gd₂O₃) dopés par des ions de terre rares ont été étudiés et leur efficacité et potentialité comme marqueurs fluorescents pour la détection d'entités biomoléculaires ou pour l'étude de cellules vivantes ont été démontrées[10]. Parallèlement à ces travaux, sont apparues depuis quelques années des études portant sur l'utilisation des propriétés Optiques Non Linéaires (ONL) de nanosondes exogènes pour la microscopie multiphotonique comme marqueurs[10]. Le principe de fonctionnement de ses marqueurs ONL repose sur un processus non résonant, contrairement aux marqueurs fluorescents, ce qui est un avantage pour le choix de la longueur d'onde d'excitation. Cela permet ainsi d'augmenter la profondeur d'imagerie dans les échantillons biologiques en choisissant des longueurs d'onde dans le proche infrarouge (IR)[1].

Dans ce cadre, l'objectif est de chercher des matériaux transparents dans le domaine IR moyen qu'ils ont une activité en génération de seconde harmonique (GSH) qui possède des coefficients d'activité (d_{ij}) très élevé avec une large gap d'énergie (E_g) (>3 eV).

Dans ce contexte le but de notre travail, est d'obtenir des nanoparticules qui appartient à la zone de préférence limité par ($GSH > 10 \times KDP$ et $E_g > 3$ eV) [3] et qui ont un large domaine de transparence.

Dans la première partie de ce manuscrit nous présentons un bref rappel bibliographique sur les l'optique non linéaire et dans la seconde partie expérimentale nous présentons les prédites matériaux qui peut être des bons candidats en application ONL choisie parmi 187 matériaux de huit différentes familles actifs en ONL : les halogénures, les hydroxydes, les oxydes , les iodates, les sulfures, les di-séléniures, les phosphores, et les téllures, par ailleurs est fait une tentative de synthèse du nouveau nano-composé chloro-iodate de cobalt $CoIO_3Cl$, en prenant en considération les conditions des biomarkers ainsi que les résultats des prédites matériaux, Une description d'étude préliminaire sur l'élaboration et la caractérisation par diffraction des Rayons X et par spectroscopie Ultra violet sont présentes. une conclusion générale et des perspectives terminent ce manuscrit.

Partie I

Recherche

Bibliographique

I-1- Généralités sur l'optique non linéaire

Depuis l'évènement du laser au début des années 60, les premières études d'optique non linéaire ont suivi de près l'invention et le développement de sources laser de forte puissance crête et délivrant des impulsions très courtes.

L'optique non linéaire regroupe l'ensemble des phénomènes qui résultent, la non linéarité de la réponse diélectrique d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique, c'est à dire sous l'effet d'un rayonnement intense (laser) [3].

Les phénomènes d'optique non linéaire (ONL) permettent de coupler des ondes électromagnétiques entre elles ou avec le milieu (génération d'harmoniques supérieures, absorption multiphotonique...) Les possibilités ainsi offertes sont déjà utilisées dans les domaines du traitement du signal, des télécommunications ou de l'optique intégrée. Les nouveaux débouchés ont motivés la recherche de nouveaux matériaux présentant des réponses en optique non linéaire élevées [4].

I-1-1. Définitions

Un matériau soumis à l'action d'une onde électromagnétique est le siège d'une polarisation induite qui détermine entièrement sa réponse à l'excitation du rayonnement. Si l'onde lumineuse est peu intense, la polarisation \vec{P} reste proportionnelle au champ \vec{E} et l'onde réémise est alors de même fréquence que l'onde lumineuse fondamentale.

Dans un milieu linéaire, la polarisation macroscopique (éq I-1) induite par une onde optique s'exprime de façon linéaire en fonction du champ électrique sous la forme :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}^1 \quad (\text{éq I-1})$$

tel que :

P_0 : Polarisation spontanée du matériau. Elle est nulle pour la majorité des milieux.

$\chi^{(1)}$: Tenseur de susceptibilité électrique du premier ordre.

ϵ_0 : Permittivité du vide.

Rappelons que les relations qui lient la permittivité relative ϵ_r , la permittivité du vide ϵ_0 et l'indice de réfraction n .

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r}$$
$$n = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{1 + \chi}$$

$$\mathcal{E} = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$$

où :

c : la vitesse de la lumière

v : la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique dans le milieu

ϵ_r : la permittivité relative (ϵ_r pour le vide = 1, pour les milieux $\epsilon_r > 1$)

Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers produisent des champs électriques dont l'intensité s'approche de celui du champ électrique assurant la cohésion des électrons aux noyaux des atomes ou des molécules. Elles provoquent une anharmonicité du mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre. Ceci est à l'origine de la non linéarité dans les milieux diélectriques. La polarisation \vec{P} doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique \vec{E} . La polarisation macroscopique s'écrit donc comme une série de TAYLOR (éq I-2) :

$$\vec{P}(\mathbf{E}) = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}^1 + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \quad (\text{éq I-2})$$

$\chi^{(n)}$: Tenseur de susceptibilité macroscopique d'ordre n .

- Le terme $\epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$ est appelée polarisabilité quadratique.
- Le terme $\epsilon_0 \chi^{(3)} E^3$ est appelée polarisabilité d'ordre 3.....etc

I-1-2. Les effets de la polarisation quadratique

La polarisation du second ordre :

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$$

donne naissance aux phénomènes liés au mélange de fréquences qui prend des formes différentes. Ces phénomènes sont :

- La génération du second harmonique GSH.
- Rectification .
- L'effet électro-optique linéaire ou effet POCKEL.
- L'amplification paramétrique.
- La somme et la différence de fréquences.

I-2. Le doublage de fréquence ou la génération de seconde harmonique

La génération de seconde harmonique est un phénomène non linéaire permettant le doublage de fréquence ω de l'onde incidente se propageant dans le milieu non linéaire considéré. Les deux ondes fondamentales possédant alors la même fréquence ω et s'ajoutent pour produire un rayonnement cohérent à 2ω , comme le présentent la figure I-1.

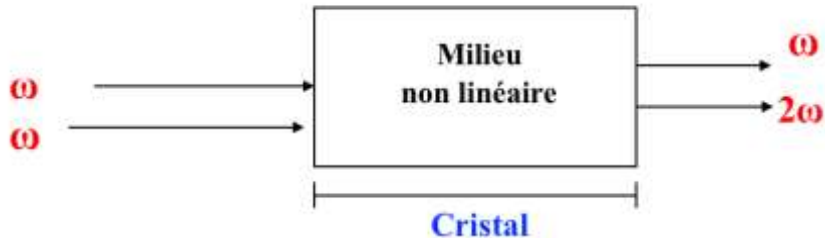


Figure I-1 : Schéma de principe d'une expérience de doublage de fréquence par un cristal.

□ Interprétation en terme photons

Il y'a adsorption de deux photons de fréquence ω et émission d'un photon de fréquence 2ω figure I-2.

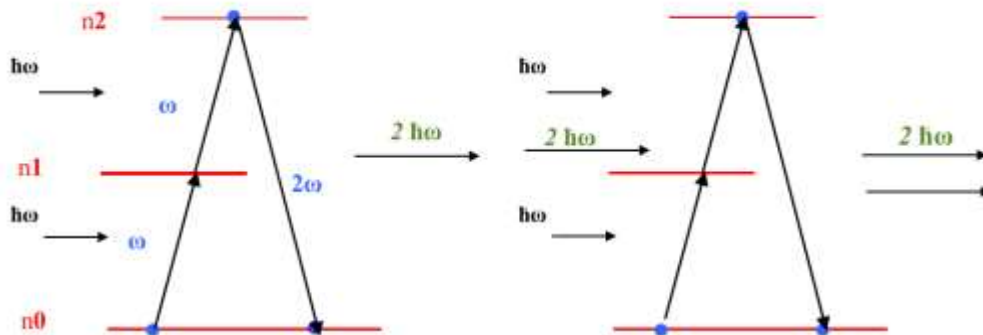


Figure I-2 : Interprétation quantique du processus de doublage de fréquence.

Il faut remarquer que l'absorption du deuxième photon repose sur la condition que le niveau excité n_1 soit peuplé d'électrons (inversion de population) d'où la nécessité d'un signal très fort. Cette interprétation ne permet pas de faire une étude qualitative. Il faut passer donc par l'aspect ondulatoire de la lumière ou l'électromagnétisme [5].

I-3 Les conditions nécessaires pour l'activité optique quadratique

La condition nécessaire pour l'activité optique quadratique d'un cristal est la noncentrosymétrie. Pour qu'un matériau soit utile pour l'optique non linéaire il doit répondre en plus de la condition précédente à:

- Une non-linéarité adéquate et suffisante ;
- Une transparence optique dans le domaine d'intérêt ;
- Une biréfringence propre et suffisante pour l'accord de phase ;
- Une stabilité thermique des propriétés optiques ;
- Une résistance suffisante à l'endommagement optique ;

Les matériaux pour l'ONL qui regroupent les propriétés précédentes, et qui peuvent être synthétisés pour donner des cristaux de bonnes tailles, sont très rares parmi tous les cristaux non centrosymétriques [5].

I-3-1. La non centrosymétrie

Le tableau I-1 regroupe l'ensemble des groupes spatiaux non-centrosymétriques des différents systèmes cristallins. Seuls les cristaux non-centrosymétriques présentent un tenseur $\chi^{(2)}$ non nul [4]. Les propriétés physiques $\vec{P}(r)$ qui ont la même symétrie que la structure cristalline doivent répondre à l'équation suivante :

$$\vec{P}(r) = -\vec{P}(-r)$$

La polarisation quadratique est une des ses propriétés [4].

$$P^{(2)}(E) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$$

$$P^{(2)}(-E) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$$

Alors, si $\chi^{(2)}$ est nul on aura : $P^{(2)}(E) = -P^{(2)}(-E)$

Donc pour les systèmes symétriques $\chi^{(2)} = 0$

Tableau I-1 : La liste des groupes spatiaux non-centrosymétriques .

ystème	CLASSE	groupe spatial
TRICLINIQUE	1	P1
MONOCLINIQUE	2	P2 P21 C2
	M	Pm Pc Cm Cc
ORTHORHOMBIQUE	222	P222 P2221 P21212 P212121 C222 C221 F222 I222 I212121
	mm2	Pmm2 Pmc21 Pba2 Pna21 Pnn2 Pnc2 Pmn21 Pba2 Pna21 Pnn2 Cmm2 Cmc21 Ccc2 Amm2 Abm2 Ama2 Aba2 Fmm2 Fdd2 Imm2 Iba2 Ima2
TETRAGONAL	4	P4 P41 P42 P43 I4 I41
	4	P4 I4
	422	P422 P4212 P4122 P41212 P4222 P42212 P4322 P43212 I422 I4122
	42m	P42m P42c P421m P421c P4m2 P4c2 P4b2 P4n2 I4m2 I4c2 I42m I42d
	3	P3 P31 P32 R3
TRIGONAL	32	P312 P321 P3112 P3121 P3212 P3221 R32
HEXAGONAL	6	P6 p61 P5 P62 P64 P63
	622	P622 P6122 P6522 P6222 P6422 P6322
CUBIQUE	23	P23 F23 I23 P213 I213
	432	P432 P42332 P4132 I4132 I432 P4332 P4132 I4132

I-3-2- La biréfringence

I-3-2-1. Anisotropies cristallines

De nombreuses propriétés ne peuvent être définies que pour une direction choisie passant par un point : un coefficient de dilatation linéaire par exemple sera mesuré selon une certaine direction, un indice de réfraction sera défini pour une certaine direction du rayon lumineux etc. Lorsque de telles propriétés restent invariantes dans un changement de direction, le milieu est dit isotrope pour la propriété considérée . Dans le cas contraire, il est dit anisotrope ,La matière cristalline présente de nombreuses anisotropies, parmi elles les anisotropies optiques [5].

I-3-2-2. Anisotropies optiques

La vitesse de propagation d'une onde lumineuse, l'indice de réfraction dépendent aussi de la direction, il en résulte souvent les phénomènes connus par la biréfringence[6].

I-3-2-3. Axe optique

Un milieu anisotrope possédant deux axes optiques est un milieu biaxe .Lors de la propagation de l'onde électromagnétique ,celle-ci se divise en deux parties ; chacune partie se propageant avec sa propre vitesse.Le cristal n'a plus qu'un seul axe optique, Il est appelé cristal uniaxe (tableau I-2).

Tableau I-2 : Systèmes cristallins et types d'axes optiques[5]

Système cristallin	Type d'axe optique
Cubique	Isotrope
Tétragonal	Uniaxe
Trigonal	
Hexagonal	
Orthorhombique	Biaxe
Monoclinique	
Triclinique	

I-3-3 -La dureté

Si la dureté est trop faible, le cristal aura une faible résistance mécanique et le polissage sera délicat. Il faut donc une dureté intermédiaire qui permette un polissage de bonne qualité[7]. Cette condition ne peut être un obstacle dans ces dernières années car on peut estimer les dij même pour les nanomatériaux [7].

I-3-4- La fenêtre de transparence

Elle doit être la plus étendue possible (domaine spectral) et importante (transmission élevée). En effet, le matériau doit être transparent aux longueurs d'onde incidentes mais aussi à celles générées par les phénomènes non linéaires. Par ailleurs toute absorption, aussi faible soit-elle peut conduire à des phénomènes thermiques non négligeables du fait des flux utilisés en ONL [8].

I-4 Quantification des propriétés optiques non-linéaires pour les nanoparticules

La génération de second harmonique est décrite par des relations tensorielles dans lesquelles sont prises en compte la symétrie cristalline du matériau ainsi que les directions de polarisation des champs optiques incidents et rayonnés. Pour les cristaux massifs de forme parallélépipédique, l'étude des propriétés optiques non-linéaires peut se faire dans la configuration pour des directions particulières d'accord de phase pour lesquelles l'efficacité de conversion sera plus importante. Une autre méthode élégante a été développée consiste à utiliser des sphères[9]. Ces approches sont bien connues pour les cristaux massifs mais elles sont basées sur une connaissance de l'orientation des cristaux. Cette information étant difficile à connaître a priori pour des nanocristaux, l'étude de leur réponse ONL a nécessité de développer deux nouvelles approches [9]:

1-La première approche est basée sur la microscopie de GSH qui permet de sonder individuellement des nanocristaux organiques ou inorganiques déposés sur un substrat transparent ou dispersés dans un film polymère.

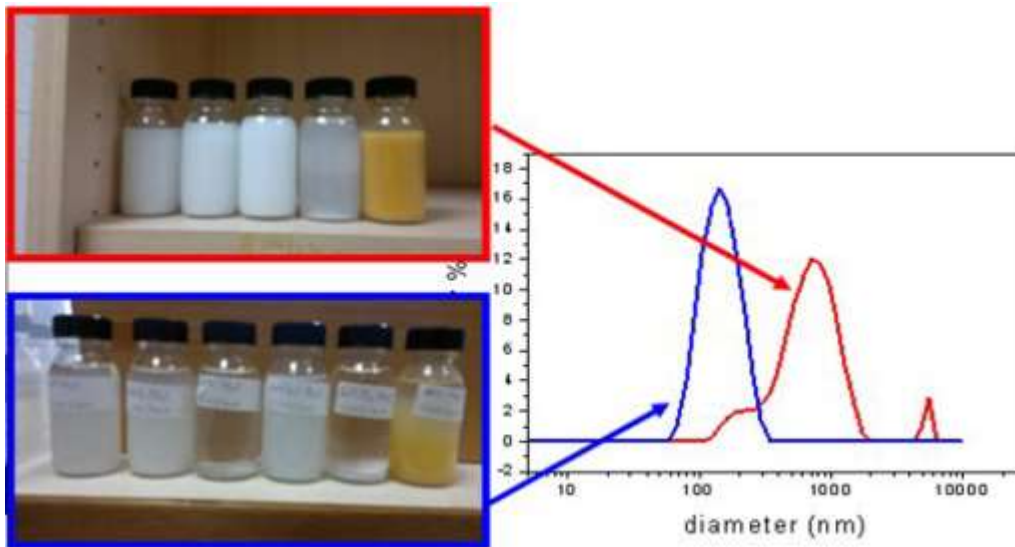
2- La seconde approche est basée sur des mesures d'ensemble par la technique Hyper-Rayleigh Scattering (HRS).

Cette dernière est basé sur l'évaluation du coefficient non-linéaire moyen $\langle d \rangle$ par des mesures HRS, pour cela il faut que la taille des nanocristaux soit suffisamment petite pour que les conditions d'accord de phase soient négligées.

Seule la solution colloïdale permet d'utiliser la technique HRS pour évaluer les réponses ONL.

I-4-1. procédure de quantification

La procédure mise au point à partir de poudres sèches consiste à préparer une solution mère de concentration massique typique 0.5 mg/mL. Le solvant est soit de l'eau à un pH permettant d'optimiser les répulsions électrostatiques entre particules soit de l'éthanol. Afin de réduire la présence des agglomérats et d'augmenter la concentration en nanocristaux individuels, la solution mère subit une étape d'ultrasonication pendant 25 min à 40% en mode pulsé (1s on, 4s off). L'élimination des agglomérats et agrégats résiduels s'obtient alors après une période de sédimentation variant entre 1 et 7 jours selon les nanomatériaux utilisés. Les surnageants de concentration typique 0.1 mg/mL sont prélevés lorsque les tailles et les dispersions de taille évaluées par Diffusion dynamique de la Lumière (DLS) sont les plus petites possibles. La figure I-3 illustre de la procédure de préparation des solutions colloïdales.



La figure I-3 : illustration de la procédure de préparation des solutions colloïdales après ultrasonication (gauche) et suivi de la décantation des solutions mères par DLS (droite) .

Un travail expérimental a été fait par Y. Mugnier [9] sur quelques iodates et oxydes résumés de manière synthétique les avantages et inconvénients relatifs à chaque nanomatériau en fonction de la méthode de synthèse utilisée, en discutant leur réponse ONL. Ce tableau permet d'avoir une vue d'ensemble couvrant les aspects 'synthèse', 'mécanismes de croissance' et 'propriétés ONL'.

Il ressort à la lecture de ce tableau qu'il n'existe pas vraiment de candidat idéal quant aux applications en matériaux nanocomposites et en imagerie biologique abordées par la suite. En

termes de propriétés optiques non-linéaires, BiFeO₃ a une réponse qui est d'un ordre de grandeur au dessus des autres matériaux et les deux méthodes de synthèse étudiées permettent de produire des quantités de poudres importantes. Pour autant, la pureté et la morphologie des nanocristaux est difficile à contrôler (en particulier par la méthode de combustion) et les mécanismes de croissance ne sont pas encore complètement élucidés. Par comparaison, les réponses ONL du LiNbO₃ et des structures de type sillénite (Bi₂₅FeO₃₉ et γ -Bi₂O₃) sont plus faibles mais l'utilisation de conditions solvothermales et/ou de différents agents chélatants semble mieux adaptée à la production de nanocristaux de taille et morphologie optimisées.

Tableau I-3 : Méthodes de synthèse et propriétés physico-chimiques des différents nanocristaux étudiés par Yannick et al.

Matériaux (Classe de symétrie)	Méthodes de synthèse (Fournisseur)	Quantité de poudre (/ batch)	Pureté (stabilité chimique à pH neutre)	Dispersion de taille (contrôle des formes)	Compréhension des mécanismes de croissance	Propriétés ONL* (coefficients indépendants)
Fe(IO ₃) ₃ (6)	Coprécipitation Microémulsion (Symme)	Faible (<10 mg)	Bonne (non)	Faible (en partie)	Oui	? (d ₃₁ et d ₃₃)
LiNbO ₃ (3m)	Solvothermale (Symme+Srsmc)	Moyenne (>50 mg)	Bonne (oui)	Très faible (oui)	En partie	<d> \approx 7-12 pm/V (d ₃₁ , d ₃₂ et d ₃₃)
BiFeO ₃ (3m)	Combustion (FEE)	Importante (> 1 g)	Moyenne (oui)	Faible (non)	En partie	<d> \approx 60-80 pm/V (d ₃₁ , d ₃₂ et d ₃₃)
BiFeO ₃ (3m)	Evaporation de solvant (TCD+Symme)	Importante (> 1 g)	Bonne (oui)	Faible (non)	En partie	<d> \approx 60-80 pm/V (d ₃₁ , d ₂₂ et d ₃₃)
Bi ₂₅ FeO ₃₉ γ -Bi ₂ O ₃ (23)	Hydrothermale (Symme)	Moyenne (>50 mg)	Bonne (oui)	Très faible (oui)	Oui	<d> \approx 5-7 pm/V (d ₁₄)
KNbO ₃ (mm2)	Broyage (FEE)	Importante (> 1 g)	Bonne (oui)	Forte (non)	-	<d> \approx 5-8 pm/V (d ₃₁ , d ₃₂ et d ₃₃)
BaTiO ₃ (4mm)	Broyage (FEE)	Importante (> 1 g)	Bonne (oui)	Forte (non)	-	<d> \approx 5-6 pm/V (d ₃₁ et d ₃₁)
ZnO (6mm)	? (NanoAmor)	Importante (> 1 g)	Bonne (non)	Forte (non)	-	<d> \approx 1-3 pm/V (d ₃₁ et d ₃₁)

Partie II

La Partie

Expérimentale

I-Introduction

Les techniques de coloration par des fluorophores sont aujourd'hui bien maîtrisées et elles ont en effet permis une imagerie structurale et de composition de différents objets comme des cellules individuelles et des sections de tissus. Ces observations statiques sont par contre faiblement adaptées à sonder les processus dynamiques qui existent, par exemple, entre une population de cellules et son environnement. Pourtant, une bien meilleure compréhension de ces mécanismes, à un stade précoce du développement d'un cancer ou d'une maladie cardiovasculaire, est absolument nécessaire afin d'en améliorer le diagnostic et le traitement. Les propriétés de stabilité dans le temps et de flexibilité en longueur d'onde des nanocristaux non-centrosymétriques ou encore nanoparticule harmonique (NPH) pourraient en ce sens contribuer au développement d'une microscopie optique 'dynamique' capable de suivre dans le temps, en profondeur et avec une bonne résolution ces mécanismes propres au métabolisme des êtres vivants [10]. Le problème actuel est comment atteindre un matériau candidat qui montre à la fois un bon équilibre entre le seuil d'endommagement laser et le coefficient optique non linéaire ONL (dij). La recherche des nouveaux candidats qui vérifient les deux conditions à la fois reste toujours un grand défi. l'objectif de ce chapitre est prédire une famille des (NPH) qui appartient à la zone de préférence limité par ($GSH > 10 \times KDP$ (équivalente à $0,33 \times AGS(AgGaSe)$) et $E_g > 3 \text{ eV}$ [11-14]) et qu'ils ont un large domaine de transparence, en suite essayer de synthétiser des nanoparticules d'un matériau qui peut avoir les memes propriétés de la famille choisie.

II-1.définition d'un biomarqueur

Selon le National Cancer Institute, un biomarqueur est « un molécule présente dans le sang, d'autres fluides corporels ou des tissus c'est le signe d'un processus normal ou anormal, ou d'un état ou une maladie »(NCI) comme le cancer. Les biomarqueurs différencient généralement un patient atteint d'une personne sans la maladie. les altérations peuvent être dues à un certain nombre de facteurs, y compris la lignée germinale ou mutations somatiques, changements transcriptionnels et post-traductionnels modifications. Il existe une grande variété de les biomarqueurs, qui peuvent inclure des protéines (par exemple, une enzyme ou un récepteur), acides nucléiques (par exemple, un microARN ou d'autres ARN), les anticorps et les peptides, entre autres catégories. Un biomarqueur peut également être un ensemble d'altérations, telles que l'expression des gènes, signatures protéomiques et métabolomiques [23].

II -2.Prédiction des nouveaux Biomarkers

Le choix des NP dans les applications de bioimagerie par rapport aux autres méthodes est généralement motivé par un ou plusieurs des critères suivants: (i) besoin d'une émission très brillante et stable dans le temps, (ii) accès à la détection multimodale, (iii) l'application de la stratégie de ciblage (iv) l'utilisation des NP pour la délivrance in situ d'une charge moléculaire ou comme déclencheurs locaux d'un effet thérapeutique. Il est clair que toutes ces exigences ne sont pas pleinement satisfaites par une seule approche nanotechnologique. Les effets secondaires de l'utilisation des NP (en termes de toxicité ou autre perturbation de l'échantillon à l'étude) doivent également être soigneusement pris en compte dans le choix. Sur la base de ces considérations générales, les caractéristiques suivantes des NPH, examinées dans les sections précédentes, sont pertinentes pour leur sélection dans des applications de bioimagerie spécifiques [15].

les caractéristiques des NPH

1-Taille typique 50–200 nm, avec en général une distribution de taille assez large dans cet intervalle.

2-Absence d'éléments toxiques connus dans leur composition chimique.

3-Émission basée sur plusieurs signaux harmoniques simultanés plutôt que sur la luminescence.

Une énorme recherche bibliographique plus de 300 références (voir l'annexe) ont été utilisées pour faire une prédictions des NPH, les coefficients non linéaires convertie en KDP (ou en AGS) et énergie de gap en eV pour plus de 400 matériaux de huit différentes familles actifs en ONL : les halogénures, les hydroxydes, les oxydes , les iodates, les sulfures, les di-séléniure, les phosphores, et les téllures ont été rassemblées et présentés dans un tableau (présenté en annexe).

Seulement 187/425 matériaux sont étudiés à cause du manque d'information sur les convertisseurs de AGSE(AgGaGeSe) en KDP et dij en KDP. Pour mieux visualiser les matériaux qui appartient à la zone de préférence nous avons représenté graphiquement l'intensité SHG en fonction de l'énergie de gap pour 110/425 et 77/315 matériaux en deux figures II-1 et II-2 respectivement. Les matériaux choisies sont présentés dans les Tableaux II-1et II-2.

Tableau II-1 : 110/421 Matériaux pour 4 familles Intensité en SHG x KDP et Eg (eV).

Matériau	SHG X KDP	Eg (ev)	Matériaux	SHG X KDP	Eg (ev)
NH4Zn2BO3Cl2	2,82	6,67	Pb6[B4O7(OH)2]3	1	4,35
KZn2BO3Cl2	3,01	6,42	LiBa3(OH)(B9O16)	1,2	6,2
RbZn2BO3Cl2	2,85	6,25	[B(OH)4]	3,1	6,03
KZn2BO3Br2	2,68	6,01	Sr4B10O18(OH)2_2H2O	2	6,08
RbZn2BO3Br2	2,53	5,79	K3B3O4(OH)4_2H2O	0,8	6,1
KBe2BO3F2	1,5	8,45	Ca2[B5O9]_(OH)_H2O	3	5,45
NH4Be2BO3F2	1,2	8,61	Rb2Ga(B5O10)(H2O)4	1	3,76
RbBe2BO3F2	1,2	8,08	Ba3[Ge2B7O16(OH)2](OH)(H2O)	0,3	5,53
Ba4B11O20F	10	5	Bi3TeO6OH(NO3)2	3	3,59
Li2B6O9F2	0,9	8,05	[LaPb8O(OH)10(H2O)](NO3)7	1,3	3,612
Pb2BO3I	10	2,9	[LaPb8O(OH)10(H2O)](NO3)7_2H2O	1,1	3,576
Pb2BO3Cl	9	3,99	Pb4(OH)4(BrO3)3(NO3)	1	3,7
Be2BO3F	0,25	5,98	Pb16(OH)16(NO3)16	3,5	3,78
SrB5O7F3	1,6	6,89	La(OH)2NO3	5	4,76
Pb3B6O11F2	4	3,02	Y(OH)2NO3	5,5	4,83
Ba3B6O11F2	3	5,08	Gd(OH)2NO3	5,6	4,84
NaBa4(GaB4O9)2Cl3	1,5	3,76	Bi2O2[NO3(OH)]	6	3,54
NaBa4(GaB4O9)2Br3	1,1	3,71	Cd4BiO(BO3)3	6	3,16
NaBa4(AlB4O9)2Cl3	0,9	3,93	Cd4YO(BO3)3	5,2	3,78
NaBa4(AlB4O9)2Br3	0,8	4,13	Cd4GdO(BO3)3	5,0	3,80
NaSr3Be3B3O9F4	3	2,5	Cd4LuO(BO3)3	5,3	3,70
Pb2B5O9I	13,5	3,3	Bi2ZnOB2O6	4,3	3,444
Pb2B5O9Cl	4	2,288	Na3VO2B6O11	1	3,35
Pb2Ba3(BO3)3Cl	3,2	3,97	Ba4(BO3)3(SiO4)_Ba3Cl	1	5,87
Pb2Ba3(BO3)3Br	3,1	3,97	Ba4(BO3)3(SiO4)_Ba3Br	1	5,62
Sr3Be1.9B5.1O12.1F0.9	2,2	4,76	Cs2B4SiO9	4,6	5,21
Cd5(BO3)3F	3,8	4,40	Ba3(ZnB5O10)PO4	4	4,84
Bi2O4F	11,5	4,43	Pb7O(OH)3(CO3)3(BO3)	4,5	3,65
CsPbCO3F	13,4	4,15	Pb2(BO3)(NO3)	9	3,65
RbMgCO3F	6,25	4,75	Pb2B3O5.5(OH)2	3	4,42
KCdCO3F	9	5,11	BiFSeO3	13,5	3,83
RbCdCO3F	7,2	5,05	Li6(Mo2O5)3(SeO3)6	5,95	3,3
Na8Lu2(CO3)6F2	4,29	4,129	Sr4(VO2)2(SeO3)4(Se2O5)	4,55	2,66
Na3Lu(CO3)2F2	4,21	3,355	Pb4(VO2)2(SeO3)4(Se2O5)	5,25	3,37
Ca2Na3(CO3)3F	3	6,52	HRb3(Mo5O15)(SeO3)2(H2O)2	0,2	2,81
KMgCO3F	3	4,63	Mn(MoO3)(SeO3)(H2O)	3	2,55
Cs9Mg6(CO3)8F5	0,5	4,19	Zn2(MoO4)(SeO3)	3,5	4,2
Pb17O8Cl18	4	3,44	Pb4V6O16(SeO3)3(H2O)	0,2	2,54
(K3I)[SmB12(GaS4)3]	0,3	2,35	Bi(IO3)F2	11,5	3,97
(K3I)[InB12(InSe4)3]	2,7	1,97	RbIO2F2	4	4,2
Rb2CdBr2I2	4	3,35	Bi3OF3(IO3)4	6	3,7
Cs2HgI2Cl2	1	3,15	Bi2Te(IO3)O5Cl	3	3,6
BaClBF4	0,2	5,87	KBi2(IO3)2F5	12	3,75
K2SbF2Cl3	4	4,01	RbBi2(IO3)2F5	9,5	3,78
b-HgBrCl	2	3,4	Cs KBi2(IO3)2F5	7,5	3,84
Hg2Br3I	26,13	2,6	NaVO2(IO3)2(H2O)	20	3,06
Cs2Hg2Br2I4_H2O	6	2,82	LaVO2(IO3)4_H2O	0,2	2,77
Ba3P3O10Cl	0,6	5,43	Tl(VO)2O2(IO3)3	44,8	2,37
Ba3P3O10Br	0,5	5,26	K(VO)2O2(IO3)3	134,4	2,30
BaBi(SeO3)2Cl	16	3,4	Zn2(VO4)(IO3)	6	3,26
Pb2VO2(SeO3)2Cl	0,2	2,41	ZnIO3(OH)	0,7	-
PbVO2(SeO3)F	0,2	2,69	Bi2(IO4)(IO3)3	5	3,3
Pb2TiOF(SeO3)2Cl	9,6	3,34	b-RbIO3(HIO3)2	1,5	4,07
Pb2NbO2(SeO3)2Cl	2,3	3,67	BiO(IO3)	12,5	3,3

(Sb7S8Br2)(AlCl4)3	1,0	2,03	BaNbO(IO3)5	14	3,64
--------------------	-----	------	-------------	----	------

Tableau II-2 : 77/421 suite des Matériaux pour 5 familles Intensité en SHG x AGS et Eg (eV).

Matériaux	Eg	SHG X AGS	Matériaux	Eg(ev)	SHG x AGS
Ba ₃ KGa ₅ Se ₁₀ Cl ₂	2,04	10	BaHgSe ₂	1,56	1,5
			SnGa ₄ Se ₇	2,55	3,8
Ba ₃ RbGa ₅ Se ₁₀ Cl ₂	2,05	20	PbGa ₂ GeSe ₆	1,96	5
			Pb ₄ Ga ₄ GeSe ₁₂	1,91	2
Ba ₃ CsGa ₅ Se ₁₀ Cl ₂	2,08	100	Na ₂ In ₂ GeSe ₆	2,47	0,8
			Na ₂ CdGe ₂ Se ₆	2,37	2
Ba ₄ ZnGa ₄ Se ₁₀ Cl ₂	3,08	95	Na ₂ GaIn ₂ Se ₅	2	2,1
Ba ₄ CdGa ₄ Se ₁₀ Cl ₂	2,93	52	NaIn ₃ Se ₅	2,17	0,3
Ba ₄ MnGa ₄ Se ₁₀ Cl ₂	2,78	30	Na ₄ MgSi ₂ Se ₆	2,85	0,5
Ba ₄ Cu _{0.5} Ga _{4.5} Se ₁₀ Cl ₂	2,54	39	Na ₄ MgGe ₂ Se ₆	2,53	1,3
Ba ₃ CsInGa ₄ Se ₁₀ Cl ₂	2,9	70	KCd ₄ Ga ₅ Se ₁₂	2,16	26,8
Ba ₆ Cs ₂ InGa ₉ Se ₂₀ Cl ₄	3,01	64	RbCd ₄ Ga ₅ Se ₁₂	2,19	19,3
Ba ₃ (BS ₃)(SbS ₃)	2,62	3	CsCd ₄ Ga ₅ Se ₁₂	2,21	16,6
Ag ₃ AsS ₃	2,01	1,1	RbCd ₄ In ₅ Se ₁₂	1,57	39,2
			CsCd ₄ In ₅ Se ₁₂	1,62	35,1
Ba _{2.3} Ga ₈ Sb ₂ S ₃₈	2,84	22	RbMn ₄ In ₅ Se ₁₂	1,76	28,3 AGS
SnGa ₄ S ₇	3,1	1,3	CsMn ₄ In ₅ Se ₁₂	1,79	24,9
SnGa ₂ GeSe ₆	2,04	0,25	RbZn ₄ In ₅ Se ₁₂	2,06	26,7
PbGa ₄ S ₇	3,08	1,2	CsZn ₄ In ₅ Se ₁₂	2,11	25
Eu ₂ Ga ₂ Ge ₂ S ₇	2,3	1,6	CsGaSn ₂ Se ₆	1,78	3,5
La ₄ InSbS ₉	2,07	1,5	CsInSn ₂ Se ₆	1,87	4
Sm ₄ InSbS ₉	2,13	0,75	BaGa ₂ SnSe ₆	1,95	5,2
La ₃ GaGe _{0.5} S ₇	2,54	4,8	Ba ₄ CuGa ₅ Se ₁₂	1,45	0,6
La ₃ InGe _{0.5} S ₇	2,61	1,8	BaCdSnSe ₄	1,79	1,6
La ₃ Sb _{0.03} SiS ₇	1,92	0,5	Ba ₅ CdGa ₆ Se ₁₅	2,6	0,5
Sm ₃ LiSiS ₇	2,83	1,5	Na ₂ BaGeSe ₄	2,46	0,9
La ₃ Mg _{0.5} SnS ₁₄	1,71	0,2	Na ₂ BaSnSe ₄	2,25	1,3
La ₈ Sb ₂ S ₁₅	2,3	1,2	AgCd ₃ PS ₆	2,56	0,45
Ba ₇ Sn ₅ S ₁₅	2,29	2	Zn ₃ (PS ₄) ₂	3,07	1,6
Ba ₈ Sn ₄ S ₁₅	2,31	10	LiZnPS ₄	3,44	0,8
Li ₂ In ₂ SiS ₆	3,61	1	AgZnPS ₄	2,76	1,8
Li ₂ In ₂ GeS ₆	3,45	1	[K ₃ Cl][Ga ₃ PS ₈]	3,6	4
Na ₂ In ₂ SiS ₆	2,47	0,3	[Rb ₃ Cl][Ga ₃ PS ₈]	3,65	5
Na ₂ In ₂ GeS ₆	2,42	0,5	[K ₃ Br][Ga ₃ PS ₈]	3,85	7
Na ₂ CdGe ₂ S ₆	3,21	0,8	[Rb ₃ Br][Ga ₃ PS ₈]	3,5	9
Na ₂ ZnGe ₂ S ₆	3,25	0,9	CsMn ₄ In ₅ Te ₁₂	1,48	1,7
Na ₂ In ₄ SSe ₆	1,92	7	CsZn ₄ In ₅ Te ₁₂	1,61	4,3
Na ₂ Hg ₃ Si ₂ S ₈	2,86	1,3	CsCd ₄ In ₅ Te ₁₂	1,42	9,2
Na ₂ Hg ₃ Ge ₂ S ₈	2,68	2,2	Ba ₄ CuGa ₅ S ₉ Se ₃	2,05	1,1
Na ₂ Hg ₃ Sn ₂ S ₈	2,45	2,8	Ba ₅ In ₄ Te ₄ S ₇	2,13	0,5
KCd ₄ Ga ₅ S ₁₂	2,98	12,2	BaCdSnS ₄	2,3	5

$RbCd_4Ga_5S_{12}$	3,02	11,1	$Ba_3CdSn_2S_8$	2,75	0,8
$CsCd_4Ga_5S_{12}$	3,09	9,8	$BaHgS_2$	1,93	6,5
$BaGa_2SiS_6$	3,75	1	Na_2BaGeS_4	3,7	0,3
$BaGa_2GeS_6$	3,23	1	Na_2BaSnS_4	3,27	0,5
	3,26		$Li_4HgGe_2S_7$	2,75	1,5
$Ba_2Ga_8GeS_{16}$	3	0,9	$NaBa_4Ge_3S_{10}Cl$	3,49	0,33
$Ba_4CuGa_5S_9Se_3$	2,05	1,1	$Ba_4Ge_3S_9Cl_2$	2,91	2,4

Selon la valeur de E_g on peut définir trois types de matériaux [16] .

- 1- Matériaux conducteurs $E_g \approx 0$ ev.
- 2- Matériaux semi-conducteurs , $1 < E_g < 4$ ev.
- 3- Matériaux isolants $E_g > 6$ ev.

Les figures II-1 et II-2 représentent quatre différentes zones :

La zone (1) : $E_g < 3$ et Intensité SHG $< 10 \times KDP$ (ou $< 0,3 \times AGS$)

La zone (2) : $E_g < 3$ et Intensité SHG $> 10 \times KDP$ (ou $> 0,3 \times AGS$)

La zone (3) : $E_g > 3$ et Intensité SHG $> 10 \times KDP$ (ou $> 0,3 \times AGS$) (zone de préférence)

La zone (4) : $E_g > 3$ et Intensité SHG $< 10 \times KDP$ (ou $< 0,3 \times AGS$)

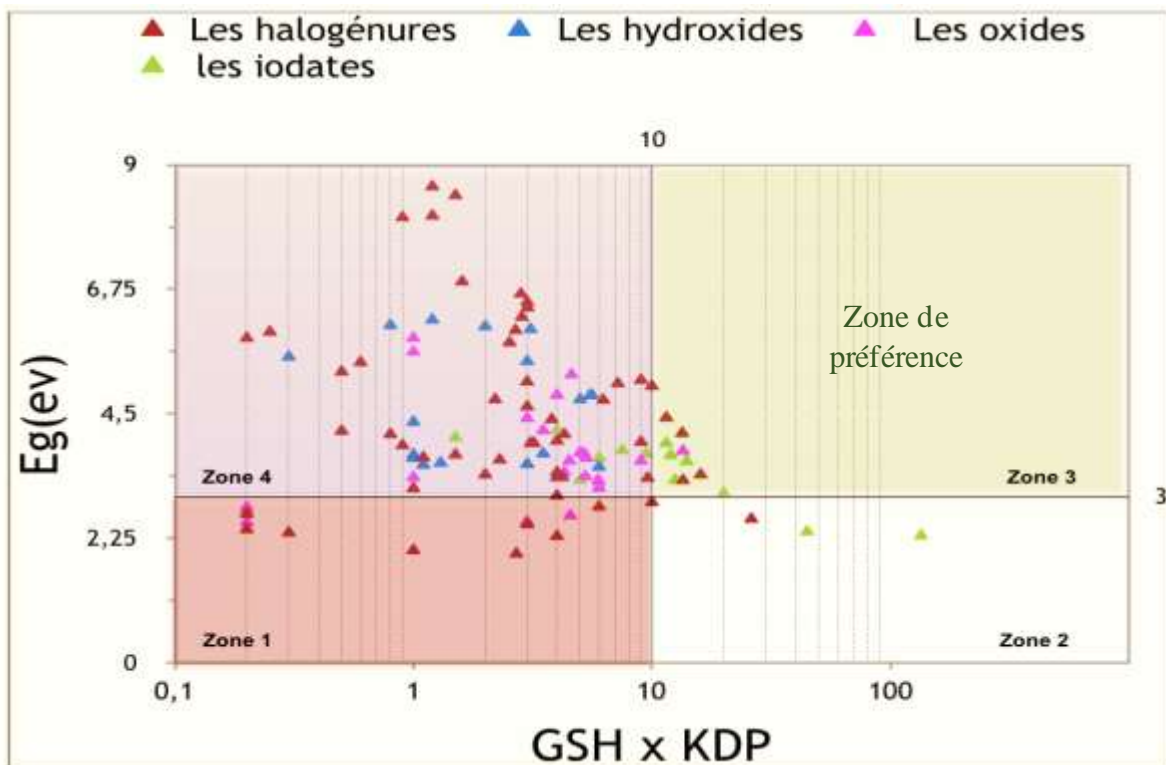


Figure II-1: Représentation graphique de $E_g = f(\text{Intensité en SHG})$ pour quatre familles

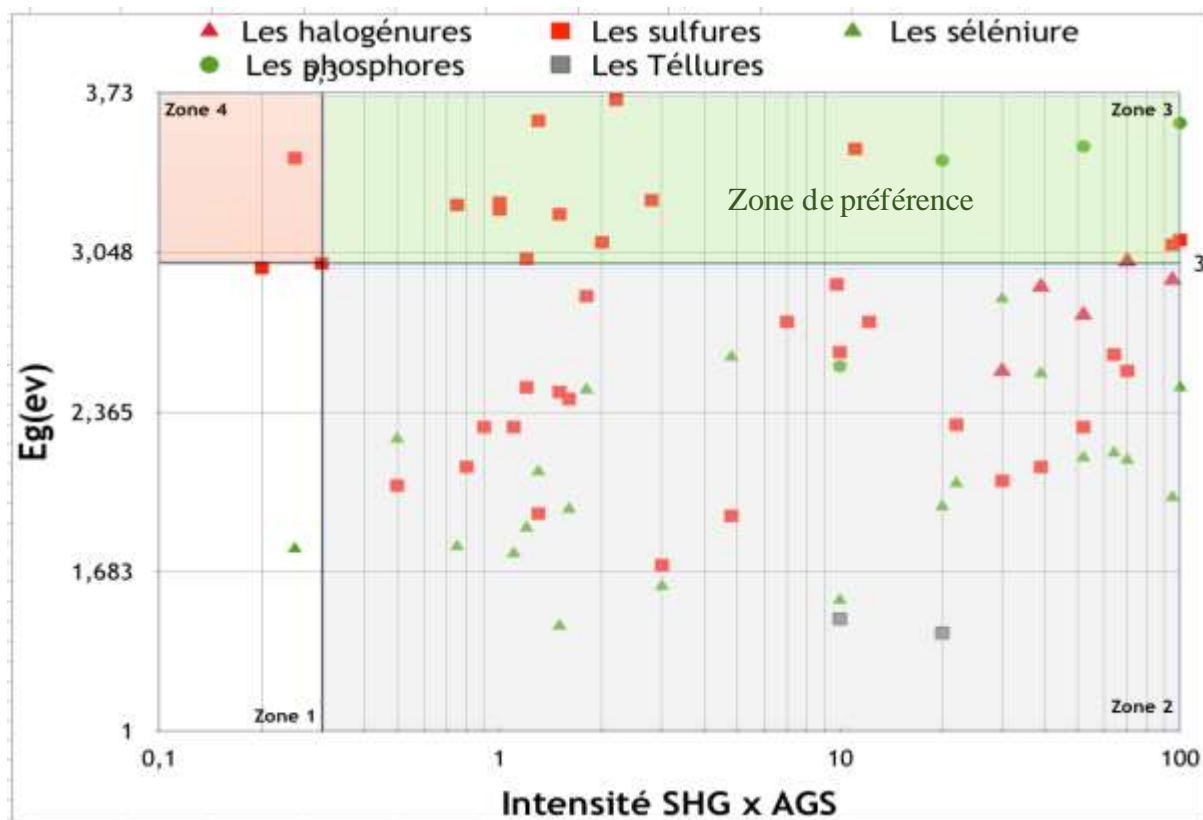


Figure II-2: Représentation graphique de $E_g = f(\text{Intensité en GSH})$ pour cinq familles

La majorité des matériaux des huit familles ce sont des semi-conducteurs et des isolants appartient aux zones 2 et 4.

Les 26/187 matériaux des figures II-1 et II-2 appartient à la zone de préférence dont 12 des sulfures, 03 des phosphores, 05 des halogénures et le reste 06 matériaux sont: $\text{Bi}(\text{IO}_3)\text{F}_2$, $\text{KBi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$, $\text{NaVO}_2(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{BiO}(\text{IO}_3)$, $\text{BaNbO}(\text{IO}_3)_5$, BiFSeO_3 .

Cette étude préliminaire montre que la majorité de ses matériaux contenant au moins un halogène dans sa formule chimique F, Cl, ou I, en plus 5/10 se sont des iodates métalliques, pourtant le pourcentage de cette famille dans l'ensemble des matériaux étudiés ne présente que 17 composés par rapport à 56 matériaux halogénure, 21 matériaux oxydes et 43 matériaux sulfures. Ces résultats permettent de cibler l'étude sur la famille d'iodate à ligand mixte halogéno-iodate, les recherches actuelles s'intéressent à développer les propriétés de ces matériaux et les méthodes de leurs élaborations. en mai 2021 Xiao-Han Zhang, et al [17], ont élaboré un nouveau composé à ligand mixte $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$ avec une activité en GSH très

remarquable. Dans ce contexte nous avons choisi de faire une tentative de synthèse d'un nouveau nano-composé chloro-iodate de cobalt CoIO_3Cl en prenant en considération les conditions des biomarkers cités au paravant.

Le choix de ce matériau n'est pas aléatoire car le matériau $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ est déjà connu pour son activité en GSH, en plus le composé est coloré ce qu'il lui rend très facile à analyser par UV-V. En plus l'élément Co n'est pas toxique. Il est présent sous forme métallique dans les prothèses de hanche [18] et sous forme ionique dans la vitamine B12 ($\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{CoN}_{14}\text{O}_{14}\text{P}$).

III- Synthèse et caractérisation du nouveau matériau chloro-iodate de cobalt CoIO_3Cl :

Le premier ligand mixte chlore-iodate métallique CdIO_3Cl a été préparé par Z.Hebboul pour la première fois en 2001 dans le laboratoire sciences fondamentales, puis caractérisé par la même personne en 2012 au laboratoire CNRS Grenoble France mais sans qu'il soit publié. En 2014 la structure a été résolue par Bing-Ping Yang, en donnant une morphologie d'un prisme .

La méthode utilisée par l'auteur pour obtenir ce cristal était la synthèse par voie hydrothermale où les réactifs de départ sont CdCl_2 et I_2O_5 dans le milieu H_2O . En 2016 deux nouvelles méthodes d'élaboration pour obtenir ce composé ont été publiées :- la première méthode est une synthèse par double décomposition, et la deuxième par une synthèse de substitution de l'un des deux groupements $[\text{IO}_3^-]$ du polymorphe $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ par un chlorure $[\text{Cl}^-]$ par un traitement thermique [19]. De 2016 à 2019 des recherches en laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM) ont été lancées afin d'obtenir des nouveaux matériaux métal iodate chlorure à base de Co, Zn, Cu, Ni, ... Les résultats étaient très encourageants. Les cristaux ainsi obtenus sont très petits, ce qui n'a pas permis de faire une résolution structurale. En continuité des travaux précédents, nous avons synthétisé le nouveau nano-composé chloro-iodate de cobalt par la méthode de substitution. La caractérisation par rayon X de ce nano-composé n'a pas été possible. Nous avons ainsi utilisé les diagramme de diffraction de poudre de ce matériau élaboré au paravant en 2016.

III-1 La description du mode opératoire

Etape 1: Synthèse et caractérisation de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$

La figure II-3 montre un schéma descriptif des différentes étapes suivies lors, de la synthèse de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ jusqu'à la caractérisation par UV et la détermination de Eg. L'iodate de potassium KIO_3 (0.428g) et le nitrate de cobalt hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.291g) (ou de chlorure de cobalt) sont solubilisés dans 20 ml d'eau distillé, puis le mélange réactionnel est mené à $T=60^\circ\text{C}$ à l'étuve (solution 1).



Après 24h on observe la formation d'une poudre violette de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$. la poudre est analysé ensuite par DRX. Nous avons récupéré la solution d'iodate de cobalt diluée (solution 2) pour faire une mesure d'absorbance par spectrophotomètre UV-V de type (SP-3000 nano. OPTIMA)

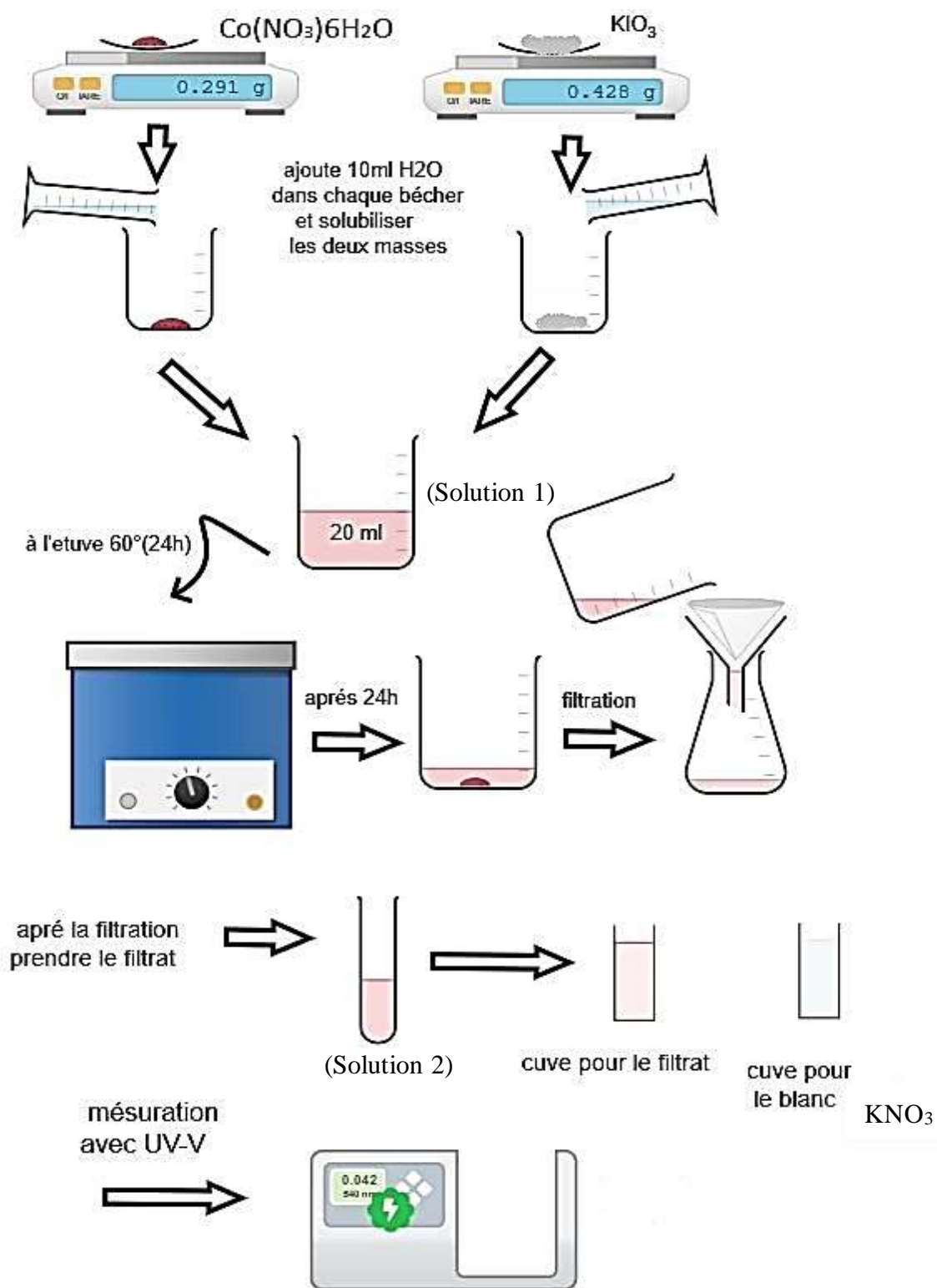


Figure II-3: Description du mode opératoire (Etape 1)

Les diagrammes expérimentaux sont affinés par le logiciel High Score plus. L'identification des phases présentes s'effectue en comparant le diagramme expérimental obtenu aux données des références. L'analyse nous a montré les types des phases préparés (figure II-4). La comparaison avec les fichiers JCPDS montre que l'une des phases est Cobalt iodate, l'autre CaCO_3 . Cette dernière est présente dans la pâte utilisée lors de l'analyse.

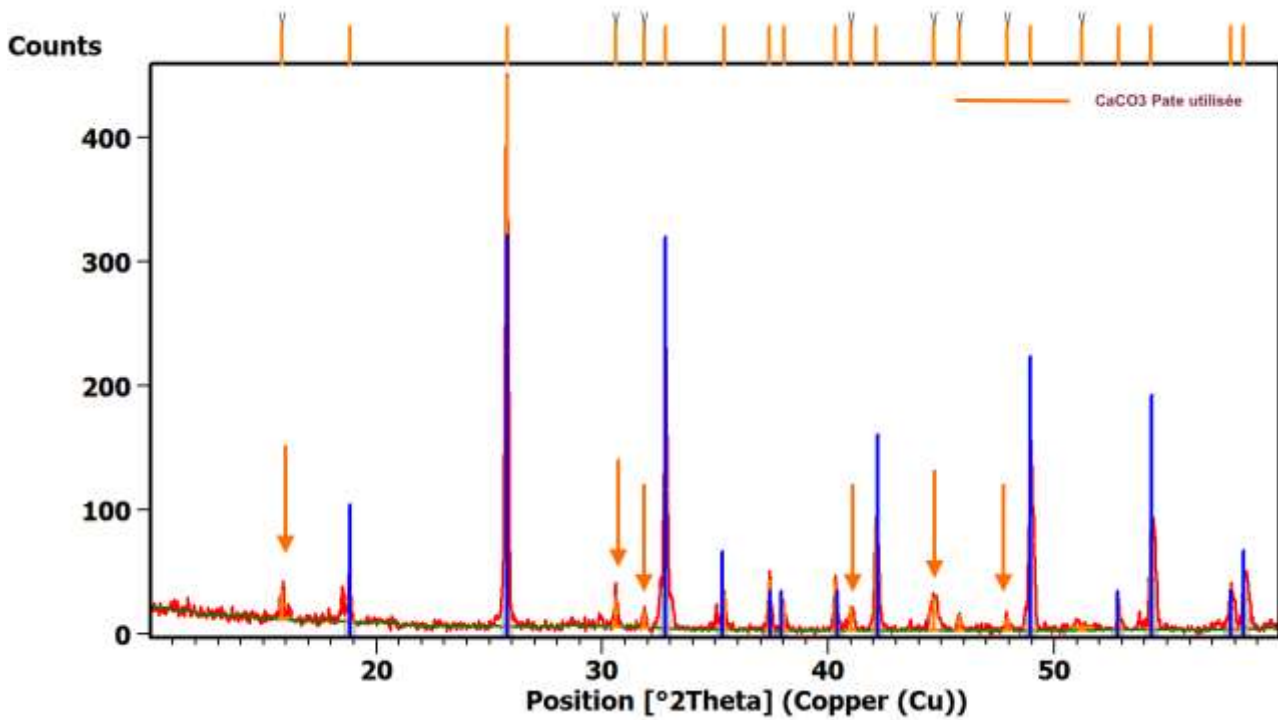


Figure II-4 : Diffractogramme de $\text{Co(IO}_3)_2$ [19]
(Les flèches indiquent les pics caractéristiques de CaCO_3)

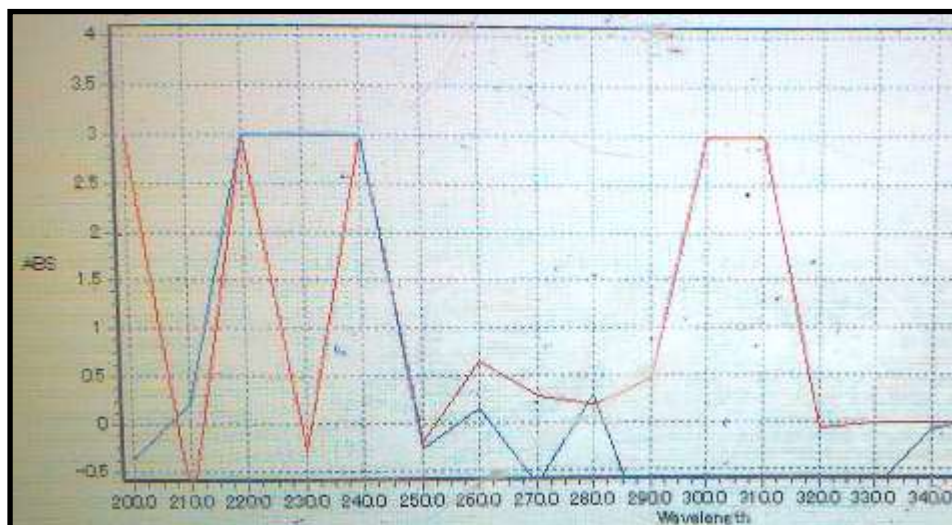


Figure II-5 : Spectre Uv-V de la solution $\text{Co(IO}_3)_2$

La figure II-5 montre le spectre UV-V de la solution (2) l'étalonnage était par KNO_3 . La longueur d'onde d'absorbance est 230nm. L'énergie de gap est estimé à 5.39 eV ,selon la relation suivante :

$$E = h \cdot c / \lambda \text{ avec :}$$

E : l'énergie en J

h : constante de Planck soit $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s

c : célérité de la lumière dans le vide soit $3,00 \cdot 10^8$ m/s

λ : longueur d'onde en m

Étape 2 :Insertion de chlorure dans la structure $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$:

La deuxième étape consiste à préparer un mélange de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ et CoCl_2 avec un rapport molaire 1/1. Le mélange doit être mené à une température 150°C dans un four tubulaire pendant 2h on devra obtenir finalement une poudre violette. Malheureusement nous n'avons pas pu refaire cette étape vu la non disponibilité de CoCl_2 . Nous avons utilisé les résultats DRX (de 2016). La figure II-6 montre le diffractogramme obtenu. L'analyse montre qu'il n'y a pas d'insertion de Cl dans la structure, le mélange est toujours le $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ à 75% et CoCl_2 à 25%.

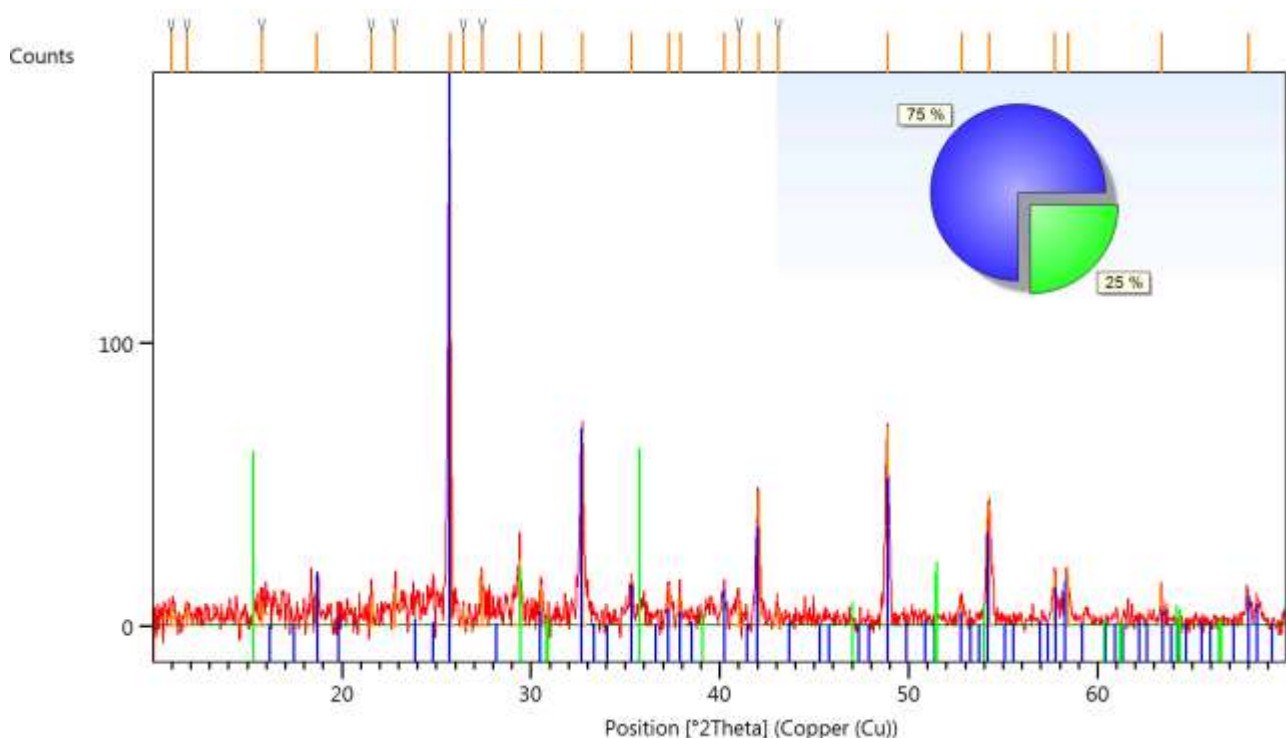


Figure II-6 : Diffractogramme du mélange solide après traitement à 150°C

La taille des particules a été estimée par deux méthodes Scherrer et Williamson -Hill. Ces méthodes nous permettent d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2 - 100 nm.

Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante. De plus, elle est simple et rapide à mettre en oeuvre.

La formule de Scherrer s'écrit [20] :

$$L_{hkl} = K \lambda / [\beta \cos (2 \theta / 2)]$$

L_{hkl} = taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl); la longueur obtenue est pondérée en volume ($\sum n_j d_j^4 / \sum n_j d_j^3$).

L'application de la formule de Scherrer à plusieurs raies de diffraction (dans la mesure du possible) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des particules.

K = constante,

λ = longueur d'onde monochromatique; dans le cas d'un diffractogramme obtenu avec le doublet Cu $K\alpha_1 + \alpha_2$, il convient d'éliminer la composante α_2 par calcul,

β = largeur de la raie en **radians**. Il est préférable d'utiliser la largeur intégrale de la raie β_i (surface de la raie divisée par l'intensité de la raie au maximum) plutôt que la largeur à mi-hauteur **FWHM** (Full Width at Half Maximum) $\beta_{1/2}$ pour tenir compte d'un fond continu oblique ou d'une raie de diffraction asymétrique,

2θ = angle de Bragg au sommet de la raie.

On prendra $K = 1$ avec β_i et $K = 0.9$ avec $\beta_{1/2}$

L'élargissement mesuré peut être corrigé de l'élargissement instrumental par $(\beta)^2 = (\beta_{\text{mesuré sur le diffractogramme}})^2 - (\beta_{\text{instrumental}})^2$

L'élargissement instrumental dépend des conditions expérimentales. Dans la pratique, l'intensité est souvent quelque peu favorisée au détriment de la résolution expérimentale ce qui conduit à un élargissement instrumental typique de l'ordre de $0,07^\circ$ (2θ) = $0,07 * (\pi/180)$ rad.

Pour ne pas sur-interpréter les résultats obtenus, il faut garder à l'esprit que la méthode de Scherrer les figures II-7, suppose que :

- les imperfections du réseau (déformations, contraintes, dislocations, défauts...) sont en quantité négligeable pour ne pas contribuer à l'élargissement - ce qui n'est pas toujours le cas,
- la distribution des tailles n'est pas trop large ou trop hétérogène (la formule de Scherrer donne alors un poids prépondérant aux grandes tailles),

➤ l'élargissement dû à l'appareillage peut être approximé par une fonction de Gauss.

Etant données les approximations théoriques et les erreurs expérimentales, la taille obtenue ne présente, au mieux, que 2 chiffres significatifs. Dans la méthode Williamson -Hall les imperfections du réseau (déformations, contraintes, dislocations, défauts...) sont pris en considération cette méthode nous permet d'estimer la taille des particules par pic ainsi que la taille moyenne. Les figures II-8-a et II-8-b représentent les différents résultats obtenus par High score pour les particules de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ avant et après le traitement.

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	B struct. [°2Th]	Crystallite size [Å]
1	Unable to calculate	-	25,778	0,157	518
2	Unable to calculate	-	37,384	0,157	533
3	Unable to calculate	-	38,021	0,157	534
					528

Figure II-7 Méthode de Scherrer calcul de la taille des particules après le traitement à 150°

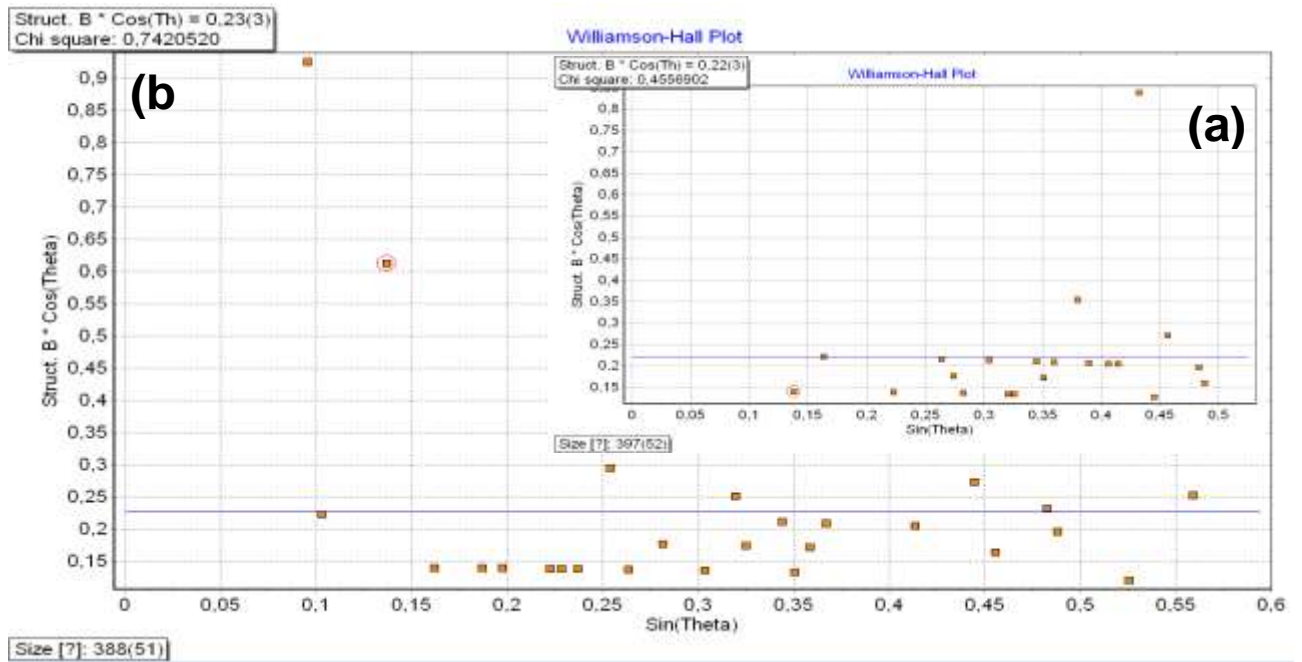


Figure II-8 Méthode de Williamson-hall la distribution des tailles des particules a- avant traitement à 150°C, b-après le traitement à 150°C

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Si l'obtention de nanoparticules de taille contrôlée est de nos jours assez bien maîtrisée pour les métaux, les semi-conducteurs et certains oxydes centro-symétriques, les synthèses de nanocristaux optiquement non-linéaires de structure non-centrosymétrique nécessitent encore un effort expérimental important. Les méthodes physiques de type broyage de cristaux massifs sont fortement limitées si la polydispersité de taille et de forme des particules finales est un critère important. Il faut rappeler que les coefficients optiques non-linéaires des matériaux massifs et des nanoparticules de taille moyenne 100 nm étant peu différents d'un matériau à l'autre, il semble donc difficile aujourd'hui de sélectionner le meilleur candidat en termes d'agent de contraste. Si les propriétés optiques non-linéaires intrinsèques de ces matériaux ne permettent pas de choisir un matériau par rapport à un autre, le choix final portera certainement sur les protocoles de synthèse permettant d'obtenir de manière reproductible des nanomatériaux de taille et de forme contrôlées et, bien évidemment, sur la toxicité de ces nanopoudres.

Nous avons présenté les 26 prédites matériaux qui peuvent être des bons candidats en application ONL choisie parmi 187 matériaux de huit différentes familles actifs en ONL. Cette étude préliminaire montre que la majorité de ses matériaux contenant au moins un halogène dans sa formule chimique F, Cl, ou I.

Ce résultat nous a permis de revenir sur la famille d'iodate à ligand mixte halogéno-iodate. Une tentative de synthèse d'un nouveau nano-composé chloro-iodate de cobalt CoIO_3Cl en prenant en considération les conditions sur les biomarkers a été achevée, mais malheureusement la température ou la durée de traitement choisie n'était pas suffisante pour l'insertion du chlore, le résultat encourageant c'est que nous avons synthétisé les nanoparticules de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ (52 nm) et (39 nm) cette estimation de taille a été mesurée par deux différentes méthodes Scherrer et Williamson-Hall respectivement. aussi on a déterminé l'énergie de gap pour $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ égale à 5.39 eV.

Nos efforts expérimentaux ne semblent pas vains si l'on considère le nombre croissant d'articles parus ces trois dernières années consacrés aux nanoparticules optiquement non-linéaires précisément l'iodate de Lanthane, qui, rappelons-le, peut servir comme agent de contraste en microscopie multiphotonique et en IRM [22,23], et dernièrement les nanoparticules à iodate à ligand mixte fluoro-iodate le $\text{Ce}(\text{IO}_3)\text{F}_2$ [18].

Références bibliographiques :

- [1] Moustafa El Kass ,Nanocristaux optiquement non linéaires pour des applications en imagerie biologique: synthèse et caractérisations d'iodate de fer en microémulsions Thèse de doctorat - Annecy-France (2012)
- [2] Sylvain Regny, Jérémy Riporto, Yannick Mugnier, Ronan Le Dantec, Stéphanie Kodjikian, Sébastien Pairis, Isabelle Gautier-Luneau, and Géraldine Dantelle. Microwave Synthesis and Up-Conversion Properties of SHG-Active α -(La, Er)(IO₃)₃ Nanocrystals, 10, 2019.
- [3] Mathieu Moingt .DEA chimie moléculaire « cristaux nonocristaux pour l'optique » Université de Josef Fourier-Grenoble juin 2003.
- [4] Julien Zaccaro ;Thèse de doctorat- « Cristallogenèse et caractérisations de la solution solide Dihydrogenophosphate-Arseniate de 2-Amino-5-Nitropyridinium, cristaux organo-minéraux pour l'optique non linéaire » Université de Josef Fourier-Grenoble I 1998.
- [5] Z.Hebboul.Mémoire PFE « Elaboration et caractérisation des iodates métalliques pour l'optique non linéaire » Centre Universitaire de Laghouat Juin 2001.
- [6] : A.F.Benhabib, A Hadjaj Optique physique Tome 2, OPU janvier 1993.
- [7]: Yannick Mugnier.A HANDBOOK', Volume 4: Low-Dielectric Harmonic Nanoparticles: Optical Properties, Synthesis, and Applications Dimensional Materials and Morphologies (Chapter 10)
- [8] Taouti, M.B.Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble et Batna-Algérie (2008).
- [9] Yannick Mugnier. De la synthèse de nanocristaux non-centrosymétriques, aux nanocomposites et à la nanomédecine. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Savoie Mont Blanc, 2014.
- [11] Kang, L, Ramo, D. M, Lin, Z. S., Bristowe, P. D., Qin, J.G., Chen, C. T. J. Mater. Chem. C 2013, 1, 7363.
- [12] Ra, H. S., Ok, K. M., Halasyamani, P. S. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 7764.
- [13]. Kim, S.-H.; Yeon, J., Halasyamani, P. S. Chem. Mat. 2009, 21, 5335.
- [14]. Wu, Q.; Meng, X., Zhong, C. Chen, X., Qin, J. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 5683.
- [15] Y.Mugnier Dielectric Harmonic Nanoparticles: Optical Properties, Synthesis, and Applications . Dimensional Materials and Morphologies (Chapter 10) ISBN 9780815355281 CRC Press April 15, 2020

- [16] Chouireb Amina . Etude théorique et expérimentale de quelque propriétés physique des matériaux optiquement actifs ,Mémoire Master chimie 2020 UATL.
- [17] Xiao-Han Zhang, Bing-Ping Yang*, Chun-Li Hu, Jin Chen, Qian-Ming Huang, and Jiang-Gao Mao Chem. Mater. 2021, 33, 8, 2894–2900
- [18] Virginie Mistretta, William Kurth et Corinne Charlier, Med Sci (Paris) 2016 ; 32 : 732–738
- [19] Hebboul Zoulikha. Elaboration et Caract.risation de Nouveaux Matriaux pour l'Optique Non Lin.aire, Thèse de doctorat 2016.Univercité de Laghouat .Algérie.
- [20]. R. Jenkins, R. L. Snyder, X-Ray Powder Diffractometry, Ed. Wiley -Interscience, 1996, pp 89–91
- [21] Regny, S. ,Riporto, J.; Mugnier, Y.; Le Dantec, R.; Kodjikian, S.; Pairis, S.; Gautier-Luneau, I.; Dantelle, G. Microwave Synthesis and Up-Conversion Properties of SHG-Active - (La, Er)(IO₃)₃ Nanocrystals. Inorg. Chem. 2019, 58, 1647–1656.
- [22] Zoulikha Hebboul , Amira Ghozlane , Robin Turnbull , Ali Benghia, Sara Allaoui , Akun Liang, Daniel Errandonea , Amina Touhami, Abdellah Rahmani, Ibn Khaldoun Lefkaier Simple New Method for the Preparation of La(IO₃)₃ Nanoparticles Nanomaterials 2020, 10, 2400.
- [23] N. Lynn Henrya, Daniel F. Hayesb ,University of Michigan Comprehensive Cancer Center, 1500 East Medical Center Drive, Med Inn Building, Room C450, Ann Arbor, MI 48109-5843, USA.

Annexe

Tableau :tableau des matériaux avec les valeurs des Eg et des GSH

Les Matériaux	Eg(ev)	GSH	GSH convertie (×KDP)	Références
Les halogénures				
NH ₄ Zn ₂ BO ₃ Cl ₂	6.67	2.82× KDP	2.82	Q. Huang, L. Liu, X. Wang, R. Li, C. Chen, Inorg. Chem. 55 (2016) 12496.
KZn ₂ BO ₃ Cl ₂	6.42	3.01× KDP	3.01	Q. Huang, L. Liu, X. Wang, R. Li, C. Chen, Inorg. Chem. 55 (2016) 12496.
RbZn ₂ BO ₃ Cl ₂	6.25	2.85× KDP	2.85	Q. Huang, L. Liu, X. Wang, R. Li, C. Chen, Inorg. Chem. 55 (2016) 12496.
KZn ₂ BO ₃ Br ₂	6.01	2.68× KDP	2.68	Q. Huang, L. Liu, X. Wang, R. Li, C. Chen, Inorg. Chem. 55 (2016) 12496.
RbZn ₂ BO ₃ Br ₂	5.79	2.53× KDP	2.53	Q. Huang, L. Liu, X. Wang, R. Li, C. Chen, Inorg. Chem. 55 (2016) 12496.
KBe ₂ BO ₃ F ₂	8.45	1.5× KDP	1.5	C. Chen, S. Luo, X. Wang, G. Wang, X. Wen, H. Wu, X. Zhang, Z. Xu, J. Opt. Soc. Am. B 26 (2009) 1519. H. Huang, C. Chen, X. Wang, Y. Zhu, G. Wang X. Zhang, L. Wang, J. Yao, Opt. Soc. Am. B 28 (2011) 2186
NH ₄ Be ₂ BO ₃ F ₂	8.61	1.2× KDP	1.2	H. Huang, C. Chen, X. Wang, Y. Zhu, G. Wang X. Zhang, L. Wang, J. Yao, Opt. Soc. Am. B 28 (2011) 2186
RbBe ₂ BO ₃ F ₂	8.08	1.2× KDP	1.2	H. Huang, C. Chen, X. Wang, Y. Zhu, G. Wang X. Zhang, L. Wang, J. Yao, Opt. Soc. Am. B 28 (2011) 2186
CsBe ₂ BO ₃ F ₂	8.05	–	–	H. Wu, H. Yu, W. Zhang J. Cantwell, K.R. Poeppelmeier, S. Pan, P.S. Halasyamani, Cryst. Growth Des. 17 (2017) 1404.
Ba ₄ B ₁₁ O ₂₀ F	5	10× KDP	10	H. Wu, H. Yu, Z. Yang, X. Hou, X. Su, S. Pan, K.R. Poeppelmeier, J.M. Rondinelli, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 4215. H. Yu, N.Z. Koocher, J.M. Rondinelli, P.S. Halasyamani, Angew. Chem. Int. Ed. 57 (2018) 6100.
Li ₂ B ₆ O ₉ F ₂	8.05	0.9× KDP	0.9	G. Shi, F. Zhang, B. Zhang, D. Hou, X. Chen, Z. Yang, S. Pan, Inorg. Chem. 56 (2017) 344.
Pb ₂ BO ₃ I	2.9	10× KDP	10	G. Zou, C. Lin, H. Jo, G. Nam, T.S. You, K.M. Ok, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 12078.
Pb ₂ BO ₃ Cl	3.99	9× KDP	9	S. Guo, L. Liu, M. Xia, L. Kang, Q. Huang, C. Li, X. Wang, Z. Lin, C. Chen, Inorg. Chem. 55 (2016) 6586.
Be ₂ BO ₃ F	5.98	0.25× KDP	0.25	R.K. Li, P. Chen, Inorg. Chem. 49 (2010) 1561.
BaZnBO ₃ F	–	3× KDP	3	Y. Huang, L. Wu, X. Wu, L. Li, L. Chen, Y. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 12788.
BaMgBO ₃ F	–	0.1× KDP	0.1	Y. Huang, L. Wu, X. Wu, L. Li, L. Chen, Y. Zhang, J.

				Am. Chem. Soc. 132 (2010) 12788.
$\text{SrB}_5\text{O}_7\text{F}_3$	6.89	$1.6 \times \text{KDP}$	1.6	B. Zhang, G. Shi, Z. Yang, F. Zhang, S. Pan, Angew. Chem. Int. Ed. 56 (2017) 3916.
$\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$	–	$4 \times \text{KDP}$	4	H. Wu, S. Pan, H. Yu, D. Jia, A. Chang, H. Li, F. Zhang, X. Huang, CrystEngComm 14 (2012) 799. M. Xia, Z. Hou, Y. Yang, B. Xu, L. Liu, X. Wang, Z. Lin, R.K. Li, C. Chen, RSC Adv. 6(2016) 107810.
$\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$	–	$3 \times \text{KDP}$	3	M. Zhang, X. Su, S. Pan, Z. Wang, H. Zhang, Z. Yang, B. Zhang, L. Dong, Y. Wang, F. Zhang, Y. Yang, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 11849. W. Zhang, H. Yu, H. Wu, P.S. Halasyamani, Chem. Mater. 29 (2017) 2655.
$\text{Na}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$	5.17	$d_{14} = 0.06 \text{ pm/V}$	–	H. Yu, H. Wu, S. Pan, Z. Yang, X. Su, F. Zhang, J. Mater. Chem. 22 (2012) 9665.
$\text{RbNa}_2\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$	5.06	$d_{14} = 0.03 \text{ pm/V}$	–	H. Yu, H. Wu, S. Pan, Z. Yang, X. Su, F. Zhang, J. Mater. Chem. 22 (2012) 9665.
$\text{RbNa}_2\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$	5.07	–	–	H. Yu, H. Wu, S. Pan, Z. Yang, X. Su, F. Zhang, J. Mater. Chem. 22 (2012) 9665.
$\text{Pb}_3\text{B}_6\text{O}_{11}\text{F}_2$	3.02	$4 \times \text{KDP}$	4	H. Yu, S. Pan, H. Wu, Z. Yang, L. Dong, X. Su, B. Zhang, H. Li, Cryst. Growth Des. 13 (2013) 3514.
$\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{11}\text{F}_2$	5.08	$3 \times \text{KDP}$	3	C.D. McMillen, J.T. Stritzinger, J.W. Kolis, Inorg. Chem. 51 (2012) 3953.
$\text{NaBa}_4(\text{GaB}_4\text{O}_9)_2\text{Cl}_3$	3.76	$1.5 \times \text{KDP}$	1.5	H. Huang, J. Yao, Z. Lin, X. Wang, R. He, W. Yao, N. Zhai, C. Chen, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 9141.
$\text{NaBa}_4(\text{GaB}_4\text{O}_9)_2\text{Br}_3$	3.71	$1.1 \times \text{KDP}$	1.1	H. Huang, J. Yao, Z. Lin, X. Wang, R. He, W. Yao, N. Zhai, C. Chen, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 9141.
$\text{NaBa}_4(\text{AlB}_4\text{O}_9)_2\text{Cl}_3$	3.93	$0.9 \times \text{KDP}$	0.9	J. Fang, K. Wang, X. Ren, J. Zhang, G. Zhang, J. Wang, Y. Wu, CrystEngComm 15(2013) 2972. J. Zhang, S. Zhang, Y. Wu, J. Wang, Inorg. Chem. 51 (2012) 6682.
$\text{NaBa}_4(\text{AlB}_4\text{O}_9)_2\text{Br}_3$	4.13	$0.8 \times \text{KDP}$	0.8	J. Fang, K. Wang, X. Ren, J. Zhang, G. Zhang, J. Wang, Y. Wu, CrystEngComm 15(2013) 2972.
$\text{NaSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_4$	2.5	$3 \times \text{KDP}$	3	X. Wang, L. Liu, X. Wang, L. Bai, C. Chen, CrystEngComm 17 (2015) 925. P.A. Plachinda, V.A. Dolgikh, S.Y. Stefanovich, P.S. Berdonosov, Solid State Sci. 7 (2005) 1194.
$\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{I}$	3.3	$13.5 \times \text{KDP}$	13.5	W. Schnelle, H. Schmid, Phys. Rev. B 91 (2015) 184411.
$\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	2.288	$4 \times \text{KDP}$	4	D. Li, Q. Jing, C. Lei, S. Pan, B. Zhang, Z. Yang, RSC Adv. 5 (2015) 79882.
$\text{Rb}_3\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_{10}\text{F}$	–	$1.2 \times \text{KDP}$	1.2	S. Zhao, L. Kang, Y. Shen, X. Wang, M.A. Asghar, Z. Lin, Y. Xu, S. Zeng, M.

				Hong, J. Luo, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 2961.
Pb ₂ Ba ₃ (BO ₃) ₃ Cl	3.97	3.2× KDP	3.2	S. Guo, X. Jiang, L. Liu, M. Xia, Z. Fang, X. Wang, Z. Lin, C. Chen, Chem. Mater. 28 (2016) 8871.
Pb ₂ Ba ₃ (BO ₃) ₃ Br	3.97	3.1× KDP	3.1	M. Mutailipu, M. Zhang Y. Chen, X. Lu, S. Pan, Dalton Trans. 46 (2017) 4923.
K ₃ Ba ₃ Li ₁₂ Al ₄ B ₆ O ₂₀ F	–	1.5× KDP	1.5	H. Huang, J. Yao, Z. Lin, X. Wang, R. He, W. Yao, N. Zhai, C. Chen, Chem. Mater. 23 (2011) 5457.
BaBe ₂ BO ₃ F ₃	8.41	–	–	N. Yu, S. Wang, N. Ye, F. Liang, Z. Lin, M. Luo, KR. Poeppelmeier, Chem. Mater. 28 (2016) 4563.
Sr ₃ Be _{1.9} B _{5.1} O _{12.1} F _{0.9}	4.76	2.2× KDP	2.2	S. Zhao, P. Gong, S. Luo, S. Liu, L. Li, M.A. Asghar, T. Khan, M. Hong, Z. Lin, J. Luo, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 2207.
NaCaBe ₂ B ₂ O ₆ F	–	1/3× KDP	1/3	G. Zou, L. Zhang, N. Ye, CrystEngComm 15 (2013) 2422.
K ₅ Ba ₁₀ (BO ₃) ₈ F	6.05	–	–	Q. Wei, J. Wang, C. He, J. Chen, G. Yang, Chem. Eur. J. 22 (2016) 10759.
Cd ₅ (BO ₃) ₃ F	4.40	3.8× KDP	3.8	Q. Jing, X. Dong, Z. Yang, S. Pan, Dalton Trans. 44 (2015) 16818.
BiB ₂ O ₄ F	4.43	11.5× KDP	11.5	L. Liu, Y. Yang, Q. Jing, X. Dong, Z. Yang, S. Pan, K. Wu, J. Phys. Chem. C 120(2016) 18763.
CsCaCO ₃ F	–	1.11× KDP	1.11	G. Zou, N. Ye, L. Huang, X. Lin, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 20001.
CsPbCO ₃ F	4.15	13.4× KDP	13.4	G. Zou, L. Huang, N. Ye, C. Lin, W. Cheng, H. Huang, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 18560.
RbMgCO ₃ F	4.75	6.25× KDP	6.25	T.T. Tran, J. He, J.M. Rondinelli, P.S. Halasyamani, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 10504.
KCdCO ₃ F	5.11 – 5.46	9× KDP 4.58× KDP 5.2× KDP	9 4.58 5.2	G. Zou, G. Nam, H.G. Kim, H. Jo, T. You, K.M. Ok, RSC Adv. 5 (2015) 84754. G. Yang, G. Peng, N. Ye, J. Wang, M. Luo, T. Yan, Y. Zhou, Chem. Mater. 27 (2015) 7520. Y. Lin, C. Hu, J. Mao, Inorg. Chem. 54 (2015) 10407.
RbCdCO ₃ F	5.05	7.2× KDP	7.2	G. Zou, G. Nam, H.G. Kim, H. Jo, T. You, K.M. Ok, RSC Adv. 5 (2015) 84754.
RbPbCO ₃ F	3.18	250×α-SiO ₂ (8.75× KDP)	8.75	T.T. Tran, P.S. Halasyamani, J.M. Rondinelli, Inorg. Chem. 53 (2014) 6241.
RbCdCO ₃ F	–	2.84× KDP	2.84	G. Yang, G. Peng, N. Ye, J. Wang, M. Luo, T. Yan, Y. Zhou, Chem. Mater. 27 (2015) 7520.
KZnCO ₃ F	–	1.76× KDP	1.76	G. Yang, G. Peng, N. Ye, J. Wang, M. Luo, T. Yan, Y. Zhou, Chem. Mater. 27 (2015) 7520.
RbZnCO ₃ F	–	0.83× KDP	0.83	G. Yang, G. Peng, N. Ye, J. Wang, M. Luo, T. Yan, Y. Zhou, Chem. Mater. 27 (2015) 7520.
Na ₃ Lu ₂ (CO ₃) ₆ F ₂	4.129	4.29× KDP	4.29	M. Luo, N. Ye, G. Zou, C. Lin, W. Cheng, Chem. Mater. 25 (2013) 3147.
Na ₃ Lu(CO ₃) ₂ F ₂	3.355	4.21× KDP	4.21	M. Luo, N. Ye, G. Zou, C. Lin, W. Cheng, Chem. Mater. 25 (2013) 3147.
Cs ₃ Pb ₂ (CO ₃) ₃ I	4.13	–	–	L. Liu, Y. Yang, X. Dong, B. Zhang, Y. Wang, Z. Yang, S. Pan, Chem. Eur. J. 22(2016) 2944.
KBa ₂ (CO ₃) ₂ F	4.55	–	–	L. Liu, Y. Yang, X. Dong, B. Zhang, Y. Wang, Z. Yang, S. Pan, Chem. Eur. J. 22(2016) 2944.

RbBa ₂ (CO ₃) ₂ F	4.61	-	-	L. Liu, Y. Yang, X. Dong, B. Zhang, Y. Wang, Z. Yang, S. Pan, Chem. Eur. J. 22(2016) 2944.
Ca ₂ Na ₃ (CO ₃) ₃ F	6.52	3× KDP	3	M. Luo, Y. Song, C. Lin, N. Ye, W. Cheng, X. Long, Chem. Mater. 28 (2016) 2301.
K _{2.70} Pb _{5.15} (CO ₃) ₅ F ₃	-	40×α-SiO ₂ (1.4× KDP)	1.4	T.T. Tran, P.S. Halasyamani, Inorg. Chem. 52 (2013) 2466.
K ₂ Pb ₅ (CO ₃) ₃ F ₂	4.32	-	-	Y. Lin, C. Hu, J. Mao, Inorg. Chem. 54 (2015) 10407.
KMgCO ₃ F	4.63	3× KDP	3	T.T. Tran, J. Young, J.M. Rondinelli, P.S. Halasyamani, J. Am. Chem. Soc. 139(2017) 1285.
C ₅₉ Mg ₆ (CO ₃) ₈ F ₅	4.19	0.5× KDP	0.5	T.T. Tran, J. Young, J.M. Rondinelli, P.S. Halasyamani, J. Am. Chem. Soc. 139(2017) 1285.
C ₅₃ Ba ₄ (CO ₃) ₃ F ₅	-	1.20× KDP	1.20	L. Kang, S. Luo, H. Huang, N. Ye, Z. Lin, J. Qin, C. Chen, J. Phys. Chem. C 117(2013) 25684.
[Hdpa] ₂ NbOF ₅ ·2H ₂ O	-	40×α-SiO ₂ (1.4× KDP)	1.4	H. Lu, R. Gautier, M.D. Donakowski, T.T. Tran, B.W. Edwards, J.C. Nino, P.S. Halasyamani, Z. Liu, K.R. Poeppelmeier, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 11942.
HdpaNbOF ₄	-	30×α-SiO ₂ (1.05× KDP)	1.05	H. Lu, R. Gautier, M.D. Donakowski, T.T. Tran, B.W. Edwards, J.C. Nino, P.S. Halasyamani, Z. Liu, K.R. Poeppelmeier, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 11942.
Pb ₁₇ OsCl ₁₈	3.44	4× KDP	4	H. Zhang, M. Zhang, S. Pan, X. Dong, Z. Yang, X. Hou, Z. Wang, K.B. Chang, K.R. Poeppelmeier, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 8360.
(K ₃ l)[SmB ₁₂ (GaS ₄) ₃]	2.35	0.3× KDP	0.3	S. Guo, G. Guo, M. Wang, J. Zou, H. Zeng, L. Cai, J. Huang, Chem. Commun. (2009) 4366.
Ba ₄ Ge ₃ Se ₉ Cl ₂	2.91	2.4×AgGaS ₂	-	P. Liu, Y. Li, Y. Zheng, J. Yu, R. Duan, H. Chen, H. Lin, L. Chen, L. Wu, Dalton Trans. 46 (2017) 2715.
Ba ₄ Si ₃ Se ₉ Cl ₂	1.76	-	-	P. Liu, Y. Li, Y. Zheng, J. Yu, R. Duan, H. Chen, H. Lin, L. Chen, L. Wu, Dalton Trans. 46 (2017) 2715.
Ba ₄ Ge ₃ Se ₉ Cl ₂	1.89	-	-	P. Liu, Y. Li, Y. Zheng, J. Yu, R. Duan, H. Chen, H. Lin, L. Chen, L. Wu, Dalton Trans. 46 (2017) 2715.
Ba ₆ Cs ₂ In ₂ Ga ₈ Se ₂₀ Cl ₄	2.9	-	-	Y. Li, P. Liu, H. Lin, M. Wang, L. Chen, Inorg. Chem. Front. 3 (2016) 952.
Ba ₆ Cs ₂ In ₁ Ga ₈ Se ₂₀ Cl ₄	3.01	-	-	Y. Li, P. Liu, H. Lin, M. Wang, L. Chen, Inorg. Chem. Front. 3 (2016) 952.
(K ₃ l)[InB ₁₂ (InSe ₄) ₃]	1.97	2.7× KDP	2.7	S. Guo, Y. Chi, B. Liu, G. Guo, Dalton Trans. 45 (2016) 10459.
NaBa ₄ Ge ₃ Se ₁₀ Cl	3.49	1/3×AgGaS ₂	-	K. Feng, L. Kang, Z. Lin, J. Yao, Y. Wu, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 4590.
[Sb ₇ S ₈ Br ₂](AlCl ₄) ₃	2.03	-	-	A.H. Reshak, H. Kamarudin, S. Auluck, I.V. Kityk, J. Phys. Chem. B 115 (2011) 11763.
Ba ₄ ZnGa ₄ Se ₁₀ Cl ₂	3.08	1.59×AgGaS ₂	-	Y. Li, P. Liu, L. Hu, L. Chen, H. Lin, L. Zhou, L. Wu, Adv. Optical Mater. 3 (2015) 957.
Ba ₃ Cs ₃ Ga ₅ Se ₁₀ Cl ₂	2.08	100×AgGaS ₂	-	P. Yu, L. Zhou, L. Chen, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 2227.
Ba ₃ RbGa ₅ Se ₁₀ Cl ₂	2.05	20×AgGaS ₂	-	P. Yu, L. Zhou, L. Chen, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 2227.

Ba ₃ KGa ₅ Se ₁₀ Cl ₂	2.04	10×AgGaS ₂	-	P. Yu, L. Zhou, L. Chen, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 2227.
Rb ₂ CdBr ₂ I ₂	3.35	4×KDP	4	Q. Wu, X. Meng, C. Zhong, X. Chen, J. Qin, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 5683.
Cs ₂ HgI ₂ Cl ₂	3.15	1×KDP	1	G. Zhang, Y. Li, K. Jiang, H. Zeng, T. Liu, X. Chen, J. Qin, Z. Lin, P. Fu, Y. Wu, C. Chen, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 14818.
BaClBF ₄	5.87	0.2×KDP	0.2	M. Zhang, S. Pan, Z. Yang, Y. Wang, X. Su, Y. Yang, Z. Huang, S. Han, K.R. Poeppelmeier, J. Mater. Chem. C 1 (2013) 4740.
Hg ₂ BrI ₃	-	1.2×KTP (44.8 × KDP)	44.8	Y. Li, M. Wang, T. Zhu, X. Meng, C. Zhong, X. Chen, J. Qin, Dalton Trans. 41(2012) 763.
K ₂ SbF ₂ Cl ₃	4.01	4×KDP	4	Y. Huang, X. Meng, P. Gong, Z. Lin, X. Chen, J. Qin, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 9588.
b-HgBrCl	3.4	2×KDP	2	Y. Dang, X. Meng, K. Jiang, C. Zhong, X. Chen, J. Qin, Dalton Trans. 42 (2013) 9893.
Hg ₂ BrI	2.6	0.7×KTP (26.13×KDP)	26.13	Y. Huang, X. Meng, L. Kang, Y. Li, C. Zhong, Z. Lin, X. Chen, J. Qin, CrystEngComm 15 (2013) 4196.
Cs ₂ Hg ₂ Br ₂ I ₄ ·H ₂ O	2.82	6×KDP	6	Q. Wu, Y. Huang, X. Meng, C. Zhong, X. Chen, J. Qin, Dalton Trans. 43 (2014) 8899.
Ba ₃ P ₃ O ₁₀ Cl	5.43	0.6×KDP	0.6	P. Yu, L. Wu, L. Zhou, L. Chen, J. Am. Chem. Soc. 136 (2013) 480.
Ba ₃ P ₃ O ₁₀ Br	5.26	0.5×KDP	0.5	P. Yu, L. Wu, L. Zhou, L. Chen, J. Am. Chem. Soc. 136 (2013) 480.
BaBi ₂ (SeO ₃) ₂ Cl	3.4	16×KDP	16	L. Geng, Q. Li, C. Meng, K. Dai, H. Lu, C. Lind, W. Cheng, J. Mater. Chem. C 3(2015)12290.
Pb ₂ VO ₂ (SeO ₃) ₂ Cl	2.41	0.2×KDP	0.2	X. Cao, F. Kong, C. Hu, X. Xu, J. Mao, Inorg. Chem. 53 (2014) 8816.
PbVO ₂ (SeO ₃)F	2.69	0.2×KDP	0.2	X. Cao, F. Kong, C. Hu, X. Xu, J. Mao, Inorg. Chem. 53 (2014) 8816.
Pb ₂ TiOF(SeO ₃) ₂ Cl	3.34	9.6×KDP	9.6	X. Cao, C. Hu, X. Xu, F. Kong, J. Mao, Chem Commun. 49 (2013) 9965.
Pb ₂ NbO ₂ (SeO ₃) ₂ Cl	3.67	2.3×KDP	2.3	X. Cao, C. Hu, X. Xu, F. Kong, J. Mao, Chem Commun. 49 (2013) 9965.
(Sb ₇ S ₈ Br ₂)(AlCl ₄) ₃	2.03	1.0×KDP	1.0	Zhang, Q.; Chung, I.; Jang, J. I.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 9896–9897.
Ba ₄ Ge ₃ Se ₉ Cl ₂	1.89	weak signal	weak signal	Liu, P. F.; Li, Y. Y.; Zheng, Y. J.; Yu, J. S.; Duan, R. H.; Chen, H.; Lin, H.; Chen, L.; Wu, L. M. Dalton Trans. 2017, 46, 2715–2721.
Ba ₃ KGa ₅ Se ₁₀ Cl ₂	2.04, 3.22	10 × AGS	333.3	Yu, P.; Zhou, L. J.; Chen, L. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 2227–2235. Li, Y. Y.; Liu, P. F.; Hu, L.; Chen, L.; Lin, H.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. Adv. Opt. Mater. 2015, 3, 957–966.
Ba ₃ RbGa ₅ Se ₁₀ Cl ₂	2.05, 3.23	20 × AGS	666.6	Yu, P.; Zhou, L. J.; Chen, L. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 2227–2235. Li, Y. Y.; Liu, P. F.; Hu, L.; Chen, L.; Lin, H.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. Adv. Opt. Mater. 2015, 3, 957–966.

$Ba_3CsGa_5Se_{10}Cl_2$	2.08, 3.25	100 × AGS	3333	Yu, P.; Zhou, L. J.; Chen, L. J. <i>Am. Chem. Soc.</i> 2012, 134, 2227–2235. Li, Y. Y.; Liu, P. F.; Hu, L.; Chen, L.; Lin, H.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>Adv. Opt. Mater.</i> 2015, 3, 957–966.
$Ba_4ZnGa_4Se_{10}Cl_2$	3.08	95 × AGS	1966.47	Li, Y. Y.; Liu, P. F.; Hu, L.; Chen, L.; Lin, H.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>Adv. Opt. Mater.</i> 2015, 3, 957–966.
$Ba_4CdGa_4Se_{10}Cl_2$	2.93	52 × AGS	1733.16	Li, Y. Y.; Liu, P. F.; Hu, L.; Chen, L.; Lin, H.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>Adv. Opt. Mater.</i> 2015, 3, 957–966.
$Ba_4MnGa_4Se_{10}Cl_2$	2.78	30 × AGS	999.9	Li, Y. Y.; Liu, P. F.; Hu, L.; Chen, L.; Lin, H.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>Adv. Opt. Mater.</i> 2015, 3, 957–966.
$Ba_4Cu_{0.5}Ga_{4.5}Se_{10}Cl_2$	2.54	39 × AGS	1299.87	Li, Y. Y.; Liu, P. F.; Hu, L.; Chen, L.; Lin, H.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>Adv. Opt. Mater.</i> 2015, 3, 957–966.
$Ba_3CsInGa_4Se_{10}Cl_2$	2.90	70 × AGS	2333.1	Li, Y. Y.; Liu, P. F.; Lin, H.; Wang, M. T.; Chen, L. <i>Inorg. Chem. Front.</i> 2016, 3, 952–958.
$Ba_6Cs_2InGa_9Se_{20}Cl_4$	3.01	64 × AGS	2133.12	Li, Y. Y.; Liu, P. F.; Lin, H.; Wang, M. T.; Chen, L. <i>Inorg. Chem. Front.</i> 2016, 3, 952–958.

Les hydroxides

$Pb_6[B_4O_7(OH)_2]_3$	4.35	1 × KDP	1	F. Zhang, Q. Jing, F. Zhang, S. Pan, Z. Yang, J. Han, M. Zhang, S. Han, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 667.
$Sr_2B_5O_9(OH)_2 \cdot H_2O$	5.9	3 × KDP	3	Q. Wei, J. Cheng, C. He, G. Yang. <i>Inorg. Chem.</i> 53 (2014) 11757.
$LiBa_3(OH)(B_7O_{16}[B(OH)_4])$	6.2 6.03	1.2 × KDP 3.1 × KDP	1.2 3.1	F. Zhang, F. Zhang, J. Qun, S. Pan, Z. Yang, D. Jia, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 17(2015) 10489. C. Wu, J. Song, L. Li, M.G. Humphrey, C. Zhang, J. Mater. Chem. C 4 (2016) 8189.
$Sr_4B_{10}O_{18}(OH)_2 \cdot 2H_2O$	6.08	2 × KDP	2	W. Zhang, W. Cheng, H. Zhang, L. Geng, C. Lin, Z. He, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 132(2010) 1508.
$K_3B_3O_4(OH)_4 \cdot 2H_2O$	6.1	0.8 × KDP	0.8	L. Cheng, Q. Wei, H. Wu, L. Zhou, G. Yang, <i>Chem. Eur. J.</i> 19 (2013) 17662.
$Ca_2[B_5O_9]_2(OH)_2 \cdot H_2O$	5.45	3 × KDP	3	Q. Liu, X. Zhang, Z. Yang, F. Zhang, L. Liu, J. Han, Z. Li, S. Pan, <i>Inorg. Chem.</i> 55(2016) 8744.
$Rb_2Ga(B_5O_{10})(H_2O)_4$	3.76	1 × KDP	1	L. Wang, S. Pan, L. Chang, J. Hu, H. Yu, <i>Inorg. Chem.</i> 51 (2012) 1852.
$Ba_2[B_6O_9(OH)_4]$	–	3 × KDP	3	X. Wang, F. Zhang, B. Lei, Z. Yang, S. Pan, <i>RSC Adv.</i> 6 (2016) 100849.
$Ba_3[Ge_2B_7O_{16}(OH)_2](OH)(H_2O)$	5.53	0.3 × KDP	0.3	T. Hu, C. Hu, F. Kong, J. Mao, T.C.W. Mak, <i>Inorg. Chem.</i> 51 (2012) 8810.
$Bi_5TeO_9(OH)(NO_3)_2$	3.59	3 × KDP	3	S. Zhao, Y. Yang, Y. Shen, B. Zhao, L. Li, C. Ji, Z. Wu, D. Yuan, Z. Lin, M. Hong, J. Luo, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 56 (2017) 540.
$[LaPb_8O(OH)_{10}(H_2O)](NO_3)_7$	3.612	1.3 × KDP	1.3	G. Wang, M. Luo, C. Lin, N. Ye, Y. Zhou, W. Cheng, <i>Inorg. Chem.</i> 53 (2014) 12584.

[LaPb ₅ O(OH) ₁₀ (H ₂ O)](NO ₃) ₇ ·2H ₂ O	3.576	1.1×KDP	1.1	G. Wang, M. Luo, C. Lin, N. Ye, Y. Zhou, W. Cheng, Inorg. Chem. 53 (2014) 12584.
Pb ₄ (OH) ₄ (BrO ₃) ₃ (NO ₃)	3.7	1 × KDP	1	F. Kong, C. Hu, M. Liang, J. Mao, Inorg. Chem. 55 (2016) 948.
Pb ₁₆ (OH) ₁₆ (NO ₃) ₁₆	3.78	3.5×KDP	3.5	L. Chang, L. Wang, X. Su, S. Pan, R. Hailili, H. Yu, Z. Yang, Inorg. Chem. 53 (2014) 3320.
La(OH) ₂ NO ₃	4.76	5 × KDP	5	Y. Song, M. Luo, C. Lin, N. Ye, Chem. Mater. 29 (2017) 896.
Y(OH) ₂ NO ₃	4.83	5.5 × KDP	5.5	Y. Song, M. Luo, C. Lin, N. Ye, Chem. Mater. 29 (2017) 896.
Gd(OH) ₂ NO ₃	4.84	5.6 × KDP	5.6	Y. Song, M. Luo, C. Lin, N. Ye, Chem. Mater. 29 (2017) 896.
Bi ₂ O ₂ [NO ₃ (OH)]	3.54	6 × KDP	6	R. Cong, T. Yang, F. Liao, Y. Wang, Z. Lin, J. Lin, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 2573.
Sr ₂ (OH) ₃ NO ₃	>6.2	3.6 × KDP	3.6	L. Huang, G. Zou, H. Cai, S. Wang, C. Lin, N. Ye, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 5268.

Les oxides

Cd ₄ BiO(BO ₃) ₃	3.16	6×KDP	6	A.H. Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 1614.
Cd ₄ YO(BO ₃) ₃	3.78	5.2×KDP	5.2	H. Yu, S. Pan, H. Wu, W. Zhao, F. Zhang, H. Li, Z. Yang, J. Mater. Chem. 22 (2012) 2105.
Cd ₄ GdO(BO ₃) ₃	3.80	5.0×KDP	5.0	H. Yu, S. Pan, H. Wu, W. Zhao, F. Zhang, H. Li, Z. Yang, J. Mater. Chem. 22 (2012) 2105.
Cd ₄ LuO(BO ₃) ₃	3.70	5.3×KDP	5.3	H. Yu, S. Pan, H. Wu, W. Zhao, F. Zhang, H. Li, Z. Yang, J. Mater. Chem. 22 (2012) 2105.
Pb ₄ O(BO ₃) ₂	—	3×KDP	3	X. Su, Y. Wang, Z. Yang, X. Huang, S. Pan, F. Li, M. Lee, J. Phys. Chem. C 117(2013) 14149.
Bi ₂ ZnOB ₂ O ₆	3.444	4.3×KDP	4.3	X. Fan, S. Pan, X. Hou, X. Tian, J. Han, Cryst. Growth Des. 10 (2009) 252.
Na ₅ VO ₂ B ₆ O ₁₁	3.35	1×KDP	1	X. Su, Z. Yang, M. Lee, S. Pan, Y. Wang, X. Fan, Z. Huang, B. Zhang, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 5338.
Ba ₄ (BO ₃) ₃ (SiO ₄) ₂ Ba ₃ Cl	5.87	1×KDP	1	H. Yu, W. Zhang, J. Young, J.M. Rondinelli, P.S. Halasyamani, Adv. Mater. 27(2015) 7380.
Ba ₄ (BO ₃) ₃ (SiO ₄) ₂ Ba ₃ Br	5.62	1×KDP	1	H. Yu, W. Zhang, J. Young, J.M. Rondinelli, P.S. Halasyamani, Adv. Mater. 27(2015) 7380.
Cs ₂ B ₄ SiO ₉	5.21	4.6×KDP	4.6	X. Lin, F. Zhang, S. Pan, H. Yu, F. Zhang, X. Dong, S. Han, L. Dong, C. Bai, Z. Wang, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 4257.
Ba ₃ (ZnB ₅ O ₁₀)PO ₄	4.84	4×KDP	4	H. Yu, J. Cantwell, H. Wu, W. Zhang, K.R. Poeppelmeier, P.S. Halasyamani, Cryst. Growth Des. 16 (2016) 3976. M. Abudourehman, L. Wang, X. Zhang, H. Yu, Z. Yang, C. Lei, J. Han, S. Pan, Inorg. Chem. 54 (2015) 4138.
Pb ₇ O(OH) ₃ (CO ₃) ₃ (BO ₃)	3.65	4.5×KDP	4.5	J. Song, C. Hu, X. Xu, F. Kong, J. Mao, Inorg. Chem. 52 (2013) 8979.
Pb ₂ (BO ₃)(NO ₃)	3.65	9×KDP	9	C.L. Hu, J.G. Mao, Coord. Chem. Rev. 288 (2015) 1.

$\text{Pb}_2\text{B}_3\text{O}_5\cdot\text{s}(\text{OH})_2$	4.42	$3 \times \text{KDP}$	3	J. Song, C. Hu, X. Xu, F. Kong, J. Mao, Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 3679.
$[\text{Pb}_3(\text{B}_3\text{O}_7)](\text{NO}_3)$	3.64	-	-	J. Song, C. Hu, X. Xu, F. Kong, J. Mao, Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 3679.
$\text{Bi}_3\text{TeO}_6\text{BO}_9$	2.6	\sim	\sim	M. Daub, M. Krummer, A. Hoffmann, L. Bayarjagal, H. Hillebrecht, Chem. Eur. J. 23 (2017) 1331.
$\text{Ni}_3(\text{MoO}_4)(\text{TeO}_3)_2$	2.25	$< \text{KDP}$	$< \text{KDP}$	S. Zhang, H. Jiang, C. Sun, J. Mao, Inorg. Chem. 48 (2009) 11809.
$\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)(\text{TeO}_3)$	4.1	$80 \times \alpha\text{-SiO}_2$		S.D. Nguyen, S. Kim, P.S. Halasyamani, Inorg. Chem. 50 (2011) 5215.
BiFSeO_3	3.83	13.5	13.5	M. Liang, C. Hu, F. Kong, J. Mao, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 9433.
$\text{Li}_6(\text{Mo}_2\text{O}_5)_3(\text{SeO}_3)_6$	3.3	$170 \times \alpha\text{-SiO}_2$ ($5.95 \times \text{KDP}$)	5.95	S.D. Nguyen, P.S. Halasyamani, Inorg. Chem. 51 (2012) 9529.
$\text{Sr}_4(\text{VO}_2)_2(\text{SeO}_3)_4(\text{Se}_2\text{O}_5)$	2.66	$130 \times \alpha\text{-SiO}_2$ ($4.55 \times \text{KDP}$)	4.55	J. Yeon, S. Kim, S.D. Nguyen, H. Lee, P.S. Halasyamani, Inorg. Chem. 51 (2012) 609.
$\text{Pb}_4(\text{VO}_2)_2(\text{SeO}_3)_4(\text{Se}_2\text{O}_5)$	3.37	$150 \times \alpha\text{-SiO}_2$ ($5.25 \times \text{KDP}$)	5.25	J. Yeon, S. Kim, S.D. Nguyen, H. Lee, P.S. Halasyamani, Inorg. Chem. 51 (2012) 609.
$\text{HRb}_3(\text{Mo}_5\text{O}_{15})(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	2.81	$0.2 \times \text{KDP}$	0.2	F. Kong, C. Hu, X. Xu, T. Zhou, J. Mao, Dalton Trans. 41 (2012) 5687.
$-\text{Rb}_4\text{Mo}_5\text{O}_{15}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\beta$	3.38	$< 0.05 \times \text{KDP}$	< 0.05	F. Kong, C. Hu, X. Xu, T. Zhou, J. Mao, Dalton Trans. 41 (2012) 5687.
$\text{K}_4\text{Mo}_5\text{O}_{15}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	3.6	$< 0.05 \times \text{KDP}$	< 0.05	F. Kong, C. Hu, X. Xu, T. Zhou, J. Mao, Dalton Trans. 41 (2012) 5687.
$\text{Mn}(\text{MoO}_3)(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})$	2.55	$3 \times \text{KDP}$	3	S. Zhang, H. Jiang, C. Sun, J. Mao, Inorg. Chem. 48 (2009) 11809.
$\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)(\text{SeO}_3)$	4.2	$100 \times \alpha\text{-SiO}_2$ ($3.5 \times \text{KDP}$)	3.5	S.D. Nguyen, S. Kim, P.S. Halasyamani, Inorg. Chem. 50 (2011) 5215.
$\text{Pb}_4\text{V}_6\text{O}_{16}(\text{SeO}_3)_8(\text{H}_2\text{O})$	2.54	$0.2 \times \text{KDP}$	0.2	X. Cao, F. Kong, C. Hu, X. Xu, J. Mao, Inorg. Chem. 53 (2014) 8816.

Les iodates

$\text{Bi}(\text{IO}_3)\text{F}_2$	3.97	$11.5 \times \text{KDP}$	11.5	F. Mao, C. Hu, X. Xu, D. Yan, B. Yang, J. Mao, Angew. Chem. Int. Ed. 56 (2017) 2151.
RbIO_2F_2	4.2	$4 \times \text{KDP}$	4	Q. Wu, H. Liu, F. Jiang, L. Kang, L. Yang, Z. Lin, Z. Hu, X. Chen, X. Meng, J. Qin, Chem. Mater. 28 (2016) 1413.
$\text{Bi}_3\text{OF}_3(\text{IO}_3)_4$	3.7	$6 \times \text{KDP}$	6	M. Zhang, X. Su, M. Mutailipu, Z. Yang, S. Pan, Chem. Mater. 29 (2017) 945.
$\text{Bi}_2\text{Te}(\text{IO}_3)\text{O}_5\text{Cl}$	3.6	$3 \times \text{KDP}$	3	L. Geng, C. Meng, H. Lu, Z. Luo, C. Lin, W. Cheng, Dalton Trans. 44 (2015) 2469.
$\text{KBi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$	3.75	$12 \times \text{KDP}$	12	H. Liu, Q. Wu, X. Jiang, Z. Lin, X. Meng, X. Chen, J. Qin, Angew. Chem. Int. Ed. 56(2017) 9492..
$\text{RbBi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$	3.78	$9.5 \times \text{KDP}$	9.5	H. Liu, Q. Wu, X. Jiang, Z. Lin, X. Meng, X. Chen, J. Qin, Angew. Chem. Int. Ed. 56(2017) 9492.
$\text{Cs KBi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$	3.84	$7.5 \times \text{KDP}$	7.5	H. Liu, Q. Wu, X. Jiang, Z. Lin, X. Meng, X. Chen, J. Qin, Angew. Chem. Int. Ed. 56(2017) 9492..
$\text{NaVO}_2(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$	3.06	$20 \times \text{KDP}$	20	B. Yang, C. Hu, X. Xu, C. Sun, J. Zhang, J. Mao, Chem. Mater. 22 (2010) 1545
$\text{LaVO}_2(\text{IO}_3)_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	2.77	$0.2 \times \text{KDP}$	0.2	C. Sun, T. Hu, X. Xu, J. Mao, Dalton Trans. 39 (2010) 7960.

Tl(VO) ₂ O ₂ (IO ₃) ₃	2.37	1.2×KTP (44.8×KDP)	44.8	C. Huang, C. Hu, X. Xu, B. Yang, J. Mao, Dalton Trans. 42 (2013) 7051.
K(VO) ₂ O ₂ (IO ₃) ₃	2.30	3.6×KTP (134.4×KDP)	134.4	C. Sun, C. Hu, X. Xu, B. Yang, J. Mao, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 5561.
Zn ₂ (VO ₄)(IO ₃) ₃	3.26	6×KDP	6	B. Yang, C. Hu, X. Xu, C. Huang, J. Mao, Inorg. Chem. 52 (2013) 5378.
ZnIO ₃ (OH)	–	20×α-SiO ₂ (0.7×KDP)	0.7	W. Lee, S.B. Kim, K.M. Ok, Dalton Trans. 41 (2012) 8348.
Bi ₂ (IO ₄)(IO ₃) ₃	3.3	5×KDP	5	X. Xu, B. Yang, C. Huang, J. Mao, Inorg. Chem. 53 (2014) 1756.
b-RbIO ₃ (HIO ₃) ₂	4.07	1.5×KDP	1.5	X. Xu, B. Yang, C. Huang, J. Mao, Inorg. Chem. 53 (2014) 1756.
BiO(IO ₃) ₃	3.3	~12.5×KDP	~12.5	Z. Cao, Y. Yue, J. Yao, Z. Lin, R. He, Z. Hu, Inorg. Chem. 50 (2011) 12818.
BaNbO(IO ₃) ₃	3.64	~14×KDP	~14	D. Nguyen, J. Yeon, S. Kim, P.S. Halasyamani, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 12422.

Les sulfurs

LiBaB ₃ S ₆	3.92	no data	no data	Hiltmann, F.; Krebs, B. Z. Anorg. Allg. Chem. 1995, 621, 424–430.
BaB ₂ S ₄	3.61	no data	no data	Hammerschmidt, A.; Doch, M.; Wulff, M.; Krebs, B. Z. Anorg. Allg. Chem. 2002, 628, 2637–2640.
Ba ₃ (BS ₃)(SbS ₃)	2.62	3.0 × AGS	99.99	Li, Y. Y.; Li, B. X.; Zhang, G.; Zhou, L. J.; Lin, H.; Shen, J. N.; Zhang, C. Y.; Chen, L.; Wu, L. M. Inorg. Chem. 2015, 54, 4761–4767.
Zn _{0.2} Ba ₂ B ₂ S _{5.2}	3.54	50 × SiO ₂ (1.75×KDP)	1.75	Kim, Y.; Martin, S. W.; Ok, K. M.; Halasyamani, P. S. Chem. Mater. 2005, 17, 2046–2051.
LiAsS ₂	1.60	10 × AGSe	–	Bera, T. K.; Song, J.-H.; Freeman, A. J.; Jang, J. I.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. Angew. Chem., Int. Ed. 2008, 47, 7828–7832.
Ag ₃ AsS ₃	2.01	1.1 × AGS d ₂₂ = 16.6; d ₃₁ = 10.4	–	David, N. Nikogosyan: Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey; Springer Press, 2005. Zhao, R. Q.; Zhou, J.; Liu, X.; Li, R.; Tang, Q. L. Inorg. Chem. Commun. 2014, 46, 17–20.
Ag ₃ SbS ₃	2.2	d ₂₂ = 8.2; d ₃₁ = 7.8	–	Petrov, V. Prog. Quantum Electron. 2015, 42, 1–106.
Ba ₂₃ GasSb ₂ S ₃₈	2.84	22 × AGS	66.66	Chen, M. C.; Wu, L. M.; Lin, H.; Zhou, L. J.; Chen, L. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 6058–6060.
Ba ₂ BiInS ₅	1.55	0.8 × KTP (29.86×KDP)	29.86	Geng, L.; Cheng, W. D.; Lin, C. S.; Zhang, W. L.; Zhang, H.; He, Z. Z. Inorg. Chem. 2011, 50, 5679–5686. Lin, C. S.; Luo, Z. Z.; Cheng, W. D.; Zhang, H.; Zhang, W. L. J. Mater. Chem. 2012, 22, 21713–21719.
SnGa ₄ S ₇	3.10	1.3 × AGS	43.32	Luo, Z. Z.; Lin, C. S.; Cui, H. H.; Zhang, W. L.; Zhang, H.; He,

				Z. Z.; Cheng, W. D. Chem. Mater. 2014, 26, 2743–2749.
SnGa ₂ GeS ₆	2.04	0.25 × AGS	8.33	Lin, Z. H.; Li, C.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. Dalton Trans. 2015, 44, 7404–7410.
PbGa ₄ S ₇	3.08	1.2 × AGS	39.99	Li, X. S.; Kang, L.; Li, C.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. J. Mater. Chem. C 2015, 3, 3060–3067.
Pb ₅ Ga ₂ ZnS ₁₅	2.32	weak signal	weak signal	Duan, R. H.; Yu, J. S.; Lin, H.; Zheng, Y. J.; Zhao, H. J.; Huang-Fu, S. X.; Khan, M. A.; Chen, L.; Wu, L. M. Dalton Trans. 2016, 45, 12288–12291.
CsAg ₂ TeS ₆	2.04	<AGSe	-	Nguyen, S. L.; Jang, J. I.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. Inorg. Chem. 2010, 49, 9098–9100.
Cs ₂ TeS ₂	2.04	no data	-	Babo, J.-M.; Wolff, K. K.; Schleid, T. Z. Anorg. Allg. Chem. 2013, 639, 2875–2881.
Rb ₄ Ta ₂ S ₁₁	2.58	4 × AGSe	-	Bera, T. K.; Jang, J. I.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 75–77.
TiP ₂ S ₆	2.57	no data	-	Kang, L.; Zhou, M. L.; Yao, J. Y.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 13049–13059.
Cd ₂ P ₂ S ₆	2.82	no data	-	Jandali, M. Z.; Eulenberger, G.; Hahn, H. Z. Anorg. Allg. Chem. 1980, 470, 39–44.
K ₅ Ta ₂ AsS ₁₁	2.21	15 × AGSe	-	Kang, L.; Zhou, M. L.; Yao, J. Y.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 13049–13059.
Rb ₃ Ta ₂ AsS ₁₁	2.21	15 × AGSe	-	Boucher, F.; Evain, M.; Brec, R. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1995, 51, 952–961.
La ₂ Ga ₂ GeS ₈	2.78	weak signal	-	Bera, T. K.; Jang, J. I.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 75–77.
Eu ₂ Ga ₂ Ge ₂ S ₇	2.30	1.6 × AGS	53.32	Chen, M. C.; Li, P.; Zhou, L. J.; Li, L. H.; Chen, L. Inorg. Chem. 2011, 50, 12402–12404.
Sm ₄ GaSbS ₉	2.23	3.8 × AGSe	-	Chen, M. C.; Li, P.; Zhou, L. J.; Li, L. H.; Chen, L. Inorg. Chem. 2011, 50, 12402–12404.
Gd ₄ GaSbS ₉	2.41	0.8 × AGSe	-	Chen, M. C.; Li, L. H.; Chen, Y. B.; Chen, L. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 4617–4624.
Ho ₄ GaSbS ₉		0.25 × AGSe	-	Chen, M. C.; Li, L. H.; Chen, Y. B.; Chen, L. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 4617–4624.

Y_4GaSbS_9	2.06	$7.5 \times SiO_2$ ($0.26 \times KDP$)	0.26	Wang, Y.; Zou, X. C.; Feng, X.; Shi, Y. F.; Wu, L. M. J. Solid State Chem. 2017, 245, 110–114.
La_4InSbS_9	2.07	$1.5 \times AGS$	49.99	Zhao, H.-J.; Zhang, Y. F.; Chen, L. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1993–1995.
Sm_4InSbS_9	2.13	$0.75 \times AGS$	24.99	Zhao, H. J. Z. Anorg. Allg. Chem. 2016, 642, 56–59.
$La_3GaGe_0.5S_7$	2.54	$4.8 \times AGS$	159.98	Shi, Y.-F.; Chen, Y.-k.; Chen, M.-C.; Wu, L.-M.; Lin, H.; Zhou, L.-J.; Chen, L. Chem. Mater. 2015, 27, 1876–1884.
$La_3InGe_0.5S_7$	2.61	$1.8 \times AGS$	59.99	Shi, Y.-F.; Chen, Y.-k.; Chen, M.-C.; Wu, L.-M.; Lin, H.; Zhou, L.-J.; Chen, L. Chem. Mater. 2015, 27, 1876–1884.
$Y_3Zn_0.5SiS_7$	2.38	$2.0 \times KTP$ ($74.66 \times KDP$)	74.66	Guo, S. P.; Guo, G. C.; Wang, M. S.; Zou, J. P.; Xu, G.; Wang, G. J.; Long, X. F.; Huang, J. S. Inorg. Chem. 2009, 48, 7059–7065.
$Sm_3Al_0.33SiS_7$	2.26	$0.3 \times KTP$ ($11.2 \times KDP$)	11.2	Guo, S. P.; Guo, G. C.; Wang, M. S.; Zou, J. P.; Xu, G.; Wang, G. J.; Long, X. F.; Huang, J. S. Inorg. Chem. 2009, 48, 7059–7065.
$Dy_3AlSi_0.5S_7$	2.22	$2.0 \times KTP$ ($74.66 \times KDP$)	74.66	Guo, S. P.; Guo, G. C.; Wang, M. S.; Zou, J. P.; Xu, G.; Wang, G. J.; Long, X. F.; Huang, J. S. Inorg. Chem. 2009, 48, 7059–7065.
$La_3Sb_0.03SiS_7$	1.92	$0.5 \times AGS$	16.67	Zhao, H. J. J. Solid State Chem. 2015, 227, 5–9.
Sm_3LiSiS_7	2.83	$1.5 \times AGS$	49.99	Zhen, N.; Nian, L. Y.; Li, G. M.; Wu, K.; Pan, S. L. Crystals 2016, 6, 121.
$La_3Mg_0.5SnS_{14}$	1.71	$0.2 \times AGS$	6.66	Li, S. F.; Zeng, H. Y.; Jiang, X. M.; Liu, B. W.; Guo, G. C. J. Chin. Soc. Rare Earths 2016, 34, 685–692.
$\beta-LaGaS_3$	2.50	very weak	very weak	Li, P.; Li, L. H.; Chen, L.; Wu, L. M. J. Solid State Chem. 2010, 183, 444–450.
$La_8Sb_2S_{15}$	2.30	$1.2 \times AGS$	39.99	Zhao, H. J.; Zhou, L. J. Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 2015, 964–968.
Dy_3GaS_6	2.81	$0.2 \times KTP$ ($7.46 \times KDP$)	7.46	Zhang, M. J.; Li, B. X.; Liu, B. W.; Fan, Y. H.; Li, X. G.; Zeng, H. Y.; Guo, G. C. Dalton Trans. 2013, 42, 14223–14229.
Y_3GaS_6	2.88	$0.5 \times KTP$ ($18.66 \times KDP$)	18.66	Zhang, M. J.; Li, B. X.; Liu, B. W.; Fan, Y. H.; Li, X. G.; Zeng, H. Y.; Guo, G. C. Dalton Trans. 2013, 42, 14223–14229.
$Ba_7Sn_5S_{15}$	2.29	$2 \times AGS$	66.66	Luo, Z. Z.; Lin, C. S.; Cheng, W. D.; Zhang, H.; Zhang, W. L.;

				He, Z. Z. Inorg. Chem. 2013, 52, 273–279.
Ba₈Sn₄S₁₅	2.31	10 × AGS	333.3	Luo, Z. Z.; Lin, C. S.; Zhang, W. L.; Zhang, H.; He, Z. Z.; Cheng, W. D. Chem. Mater. 2014, 26, 1093–1099.
Li₂Ga₂GeS₆	3.65	200 × SiO ₂ (7 × KDP)	7	Kim, Y.; Seo, I.-S.; Martin, S. W.; Baek, J.; Halasyamani, P. S.; Arumugam, N.; Steinfink, H. Chem. Mater. 2008, 20, 6048–6052. Isaenko, L. I.; Yelissev, A. P.; Lobanov, S. I.; Krinitsin, P. G.; Molochev, M. S. Opt. Mater. 2015, 47, 413–419.
Li₂In₂SiS₆	3.61	1.0 × AGS	33.33	Yin, W. L.; Feng, K.; Hao, W. Y.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. Inorg. Chem. 2012, 51, 5839–5843.
Li₂In₂GeS₆	3.45	1.0 × AGS	33.33	Yin, W. L.; Feng, K.; Hao, W. Y.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. Inorg. Chem. 2012, 51, 5839–5843.
Na₂In₂SiS₆	2.47	0.3 × AGS	3.33	Li, S. F.; Liu, B. W.; Zhang, M. J.; Fan, Y. H.; Zeng, H. Y.; Guo, G. C. Inorg. Chem. 2016, 55, 1480–1485.
Na₂In₂GeS₆	2.42	0.5 × AGS	16.67	Li, S. F.; Liu, B. W.; Zhang, M. J.; Fan, Y. H.; Zeng, H. Y.; Guo, G. C. Inorg. Chem. 2016, 55, 1480–1485.
Na₂CdGe₂S₆	3.21	0.8 × AGS	26.66	Li, G. M.; Liu, Q.; Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Dalton Trans. 2017, 46, 2778–2784.
Na₂ZnGe₂S₆	3.25	0.9 × AGS	29.99	Chung, I.; Jang, J. I.; Malliakas, C. D.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 384–389. Yohannan, J. P.; Vidyasagar, K. J. SolidState Chem. 2016, 238, 147–155.
Na₂In₄SSe₆	1.92	7.0 × AGS	233.31	Li, S. F.; Jiang, X. M.; Liu, B. W.; Yan, D.; Lin, C. S.; Zeng, H. Y.; Guo, G. C. Chem. Mater. 2017, 29, 1796.
AgGaGeS₄	3.00	$d_{32} = 6.2$; $d_{31} = 10.2$		Petrov, V. Opt. Mater. 2012, 34, 536–554.
Na₂Hg₃Si₂S₈	2.86	1.3 × AGS	43.33	Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Chem. Mater. 2016, 28, 2795–2801.
Na₂Hg₃Ge₂S₈	2.68	2.2 × AGS	73.33	Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Chem. Mater. 2016, 28, 2795–2801.
Na₂Hg₃Sn₂S₈	2.45	2.8 × AGS	93.32	Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Chem. Mater. 2016, 28, 2795–2801.
β-K₂Hg₃Ge₂S₈	2.70	>10 × LiNbO ₃		Liao, J. H.; Marking, G. M.; Hsu, K. F.; Matsushita, Y.; Ewbank, M. D.; Borwick, R.; Cunningham, P.; Rosker, M. J.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 9484–9493.

α -K ₂ Hg ₃ Ge ₂ S ₈	2.64	SHG active	SHG active	Liao, J. H.; Marking, G. M.; Hsu, K. F.; Matsushita, Y.; Ewbank, M. D.; Borwick, R.; Cunningham, P.; Rosker, M. J.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 9484–9493.
KCd ₄ Ga ₅ S ₁₂	2.98	12.2 × AGS	406.63	Lin, H.; Zhou, L. J.; Chen, L. Chem. Mater. 2012, 24, 3406–3414.
RbCd ₄ Ga ₅ S ₁₂	3.02	11.1 × AGS	369.96	Lin, H.; Zhou, L. J.; Chen, L. Chem. Mater. 2012, 24, 3406–3414.
CsCd ₄ Ga ₅ S ₁₂	3.09	9.8 × AGS	326.63	Lin, H.; Zhou, L. J.; Chen, L. Chem. Mater. 2012, 24, 3406–3414.
KAg ₂ PS ₄	3.02	no data	no data	Huang, J. B.; Mamat, M.; Pan, S. L.; Yang, Z. H. J. Solid State Chem. 2016, 239, 30–35.
KAg ₂ SbS ₄	2.20	no data	no data	Huang, J. B.; Mamat, M.; Pan, S. L.; Yang, Z. H. J. Solid State Chem. 2016, 239, 30–35.
RbAg ₂ SbS ₄	2.30	no data	no data	Huang, J. B.; Mamat, M.; Pan, S. L.; Yang, Z. H. J. Solid State Chem. 2016, 239, 30–35.
BaAl ₄ S ₇	3.74	-	-	Benghia, A.; Dahame, T.; Bentría, B. Opt. Mater. 2016, 54, 269–275.
BaGa ₄ S ₇	3.54	1.4 × LiGaS ₂	-	Lin, X. S.; Zhang, G.; Ye, N. Cryst. Growth Des. 2009, 9, 1186–1189. Badikov, V.; Badikov, D.; Shevyrdyaeva, G.; Tyazhev, A.; Marchev, G.; Panyutin, V.; Petrov, V.; Kwasniewski, A. Phys. Status Solidi RRL 2011, 5, 31–33. Guo, Y. F.; Zhou, Y. Q.; Lin, X. S.; Chen, W. D.; Ye, N. Opt. Mater. 2014, 36, 2007–2011.
BaGa ₄ Se ₇	2.64	2–3 × AGS	66.66–99.99	Yao, J. Y.; Mei, D. J.; Bai, L.; Lin, Z. S.; Yin, W. L.; Fu, P. Z.; Wu, Y. C. Inorg. Chem. 2010, 49, 9212–9216. Badikov, V.; Badikov, D.; Shevyrdyaeva, G.; Tyazhev, A.; Marchev, G.; Panyutin, V.; Petrov, V.; Kwasniewski, A. Phys. Status Solidi RRL 2011, 5, 31–33. Yao, J. Y.; Yin, W. L.; Feng, K.; Li, X. M.; Mei, D. J.; Lu, Q. M.; Ni, Y. B.; Zhang, Z. W.; Hu, Z. G.; Wu, Y. C. J. Cryst. Growth 2012, 346, 1–4. Boursier, E.; Segonds, P.; Menaert, B.; Badikov, V.; Panyutin, V.; Badikov, D.; Petrov, V.; Boulanger, B. Opt. Lett. 2016, 41, 2731–2734. Boursier, E.; Segonds, P.; Debray, J.; Inacio, P. L.; Panyutin, V.;

				Badikov, V.; Badikov, D.; Petrov, V.; Boulanger, B. <i>Opt. Lett.</i> 2015, 40, 4591–4594.
BaGa ₂ SiS ₆	3.75	1.0 × AGS	33.33	Yin, W. L.; Feng, K.; He, R.; Mei, D. J.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. <i>Dalton Trans.</i> 2012, 41, 5653–5661.
BaGa ₂ GeS ₆	3.23, 3.26	1.0 × AGS	33.33	Yin, W. L.; Feng, K.; He, R.; Mei, D. J.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. <i>Dalton Trans.</i> 2012, 41, 5653–5661. Lin, X. S.; Guo, Y. F.; Ye, N. J. <i>Solid State Chem.</i> 2012, 195, 172–177.
Ba ₂ Ga ₈ SiS ₁₆	3.4	-	-	Liu, B. W.; Zeng, H. Y.; Zhang, M. J.; Fan, Y. H.; Guo, G. C.; Huang, J. S.; Dong, Z. C. <i>Inorg. Chem.</i> 2015, 54, 976–981.
Ba ₂ Ga ₈ GeS ₁₆	3.0	0.9 × AGS	29.99	Liu, B. W.; Zeng, H. Y.; Zhang, M. J.; Fan, Y. H.; Guo, G. C.; Huang, J. S.; Dong, Z. C. <i>Inorg. Chem.</i> 2015, 54, 976–981.
Ba ₆ Ag ₄ Sn ₄ S ₁₆	2.37	8.2 × AGSe	-	Lai, W. H.; Haynes, A. S.; Frazer, L.; Chang, Y. M.; Liu, T. K.; Lin, J. F.; Liang, I. C.; Sheu, H. S.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G.; Hsu, K. F. <i>Chem. Mater.</i> 2015, 27, 1316–1326.
Ba ₆ Ag _{2.7} Sn _{4.3} Si ₆	1.58	1.0 × AGSe	-	Haynes, A. S.; Liu, T.-K.; Frazer, L.; Lin, J.-F.; Wang, S.-Y.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G.; Hsu, K.-F. <i>J. Solid State Chem.</i> 2017, 248, 119–125.
Ba ₆ Ag _{2.7} Sn _{4.3} Si ₆	1.38	1.0 × AGSe	-	Haynes, A. S.; Liu, T.-K.; Frazer, L.; Lin, J.-F.; Wang, S.-Y.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G.; Hsu, K.-F. <i>J. Solid State Chem.</i> 2017, 248, 119–125.
Ba ₄ CuGaS ₄ S ₁₂	2.82	1.3 × AGSe	-	Kuo, S. M.; Chang, Y. M.; Chung, I.; Jang, J. I.; Her, B. H.; Yang, S. H.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G.; Hsu, K. F. <i>Chem. Mater.</i> 2013, 25, 2427–2433.
Ba ₄ CuGaS ₉ Se ₃	2.05	1.1 × AGS	36.66	Kuo, S. M.; Chang, Y. M.; Chung, I.; Jang, J. I.; Her, B. H.; Yang, S. H.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G.; Hsu, K. F. <i>Chem. Mater.</i> 2013, 25, 2427–2433.
Ba ₅ In ₄ Te ₄ S ₇	2.13	0.5 × AGS	16.66	Tan, D. M.; Lin, C. S.; Luo, Z. Z.; Zhang, H.; Zhang, W. L.; He, Z. Z.; Cheng, W. D. <i>Dalton Trans.</i> 2015, 44, 7673–7678.
BaCdSnS ₄	2.30	5 × AGS	166.65	Zhen, N.; Wu, K.; Wang, Y.; Li, Q.; Gao, W. H.; Hou, D. W.; Yang, Z. H.; Jiang, H. D.; Dong, Y. J.; Pan, S. L. <i>Dalton Trans.</i> 2016, 45, 10681–10688.

Ba ₃ CdSn ₂ S ₈	2.75	0.8 × AGS	26.66	Zhen, N.; Wu, K.; Wang, Y.; Li, Q.; Gao, W. H.; Hou, D. W.; Yang, Z. H.; Jiang, H. D.; Dong, Y. J.; Pan, S. L. Dalton Trans. 2016, 45, 10681–10688.
BaHgS ₂	1.93	6.5 × AGS	216.65	Wu, K.; Su, X.; Pan, S. L.; Yang, Z. H. Inorg. Chem. 2015, 54, 2772–2779.
Na ₂ BaGeS ₄	3.70	0.3 × AGS	99.99	Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Angew. Chem. Inter. Ed. 2016, 55, 6712–6714.
Na ₂ BaSnS ₄	3.27	0.5 × AGS	16.67	Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Angew. Chem. Inter. Ed. 2016, 55, 6712–6714.
α-ZnS	3.60	d ₃₆ = 10.25	-	Liang, F.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. Coord. Chem. Rev. 2017, 333, 57–70. Zhang, K. C., Wang, X. M. Nonlinear Optics: Crystal Materials Science; Science Press, 2006.
β-ZnS	3.49	d ₃₃ = 9.51	-	Liang, F.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. Coord. Chem. Rev. 2017, 333, 57–70. Zhang, K. C., Wang, X. M. Nonlinear Optics: Crystal Materials Science; Science Press, 2006.
AgGaS ₂	2.78	d ₃₆ = 13	-	Ohmer, M. C.; Pandey, R.; Bairamov, B. H. MRS Bull. 1998, 23, 16–20. David, N. Nikogosyan; Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey; Springer Press, 2005. Bai, L.; Lin, Z. S.; Wang, Z. Z.; Chen, C. T.; Lee, M. H. J. Chem. Phys. 2004, 120, 8772–8778.
LiGaS ₂	4.15	d ₃₁ = -5.8; d ₃₂ = -5.1; d ₃₃ = 10.7	-	David, N. Nikogosyan; Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey; Springer Press, 2005. Petrov, V.; Yelissev, A.; Isaenko, L.; Lobanov, S.; Titov, A.; Zondy, J. J. Appl. Phys. B: Lasers Opt. 2004, 78, 543–546. Bai, L.; Lin, Z. S.; Wang, Z. Z.; Chen, C. T. J. Appl. Phys. 2008, 103, 083111.
Ag ₂ GeS ₃	1.98	no data	no data	Liang, F.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. Coord. Chem. Rev. 2017, 333, 57–70. Reshak, A. H.; Kamarudin, H.; Auluck, S. J. Mater. Sci. 2013, 48, 1955–1965.
Li ₂ CdGeS ₄	3.10	70 × SiO ₂ (2.45 × KDP)	2.45	Lekse, J. W.; Moreau, M. A.; McNerny, K. L.; Yeon, J.; Halasyamani, P. S.; Aitken, J. A. Inorg. Chem. 2009, 48, 7516–7518.

				Liang, F.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. <i>Coord. Chem. Rev.</i> 2017, 333, 57–70. Reshak, A. H. J. <i>Appl. Phys.</i> 2016, 119, 095709.
$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	3.26	$100 \times \text{SiO}_2$ ($3.5 \times \text{KDP}$)	3.5	Lekse, J. W.; Moreau, M. A.; McNerny, K. L.; Yeon, J.; Halasyamani, P. S.; Aitken, J. A. <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48, 7516–7518. Liang, F.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. <i>Coord. Chem. Rev.</i> 2017, 333, 57–70. Reshak, A. H. J. <i>Appl. Phys.</i> 2016, 119, 095709.
$\alpha\text{-Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	3.00	$d_{ij} = 7.5 \pm 1$	-	Liang, F.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. <i>Coord. Chem. Rev.</i> 2017, 333, 57–70. Rosmus, K. A.; Brant, J. A.; Wisneski, S. D.; Clark, D. J.; Kim, Y. S.; Jang, J. I.; Brunetta, C. D.; Zhang, J.-H.; Srnec, M. N.; Aitken, J. A. <i>Inorg. Chem.</i> 2014, 53, 7809–7811.
$\text{Li}_2\text{MnGeS}_4$	3.06	$d_{ij} = 7.5 \pm 2.5$	-	Liang, F.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. <i>Coord. Chem. Rev.</i> 2017, 333, 57–70. Brant, J. A.; Clark, D. J.; Kim, Y. S.; Jang, J. I.; Weiland, A.; Aitken, J. A. <i>Inorg. Chem.</i> 2015, 54, 2809–2819.
$\alpha\text{-Li}_2\text{MnSnS}_4$	2.6–3.0	$2\% \times \text{AGSe}$	-	Liang, F.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. <i>Coord. Chem. Rev.</i> 2017, 333, 57–70. Devlin, K. P.; Glaid, A. J.; Brant, J. A.; Zhang, J.-H.; Srnec, M. N.; Clark, D. J.; Soo Kim, Y. S.; Jang, J. I.; Daley, K. R.; Moreau, M. A.; Madura, J. D.; Aitken, J. A. <i>J. Solid State Chem.</i> 2015, 231, 256–266.
$\beta\text{-Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	3.20	$d_{ij} = 7.5 \pm 1$	-	Liang, F.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. <i>Coord. Chem. Rev.</i> 2017, 333, 57–70. Rosmus, K. A.; Brant, J. A.; Wisneski, S. D.; Clark, D. J.; Kim, Y. S.; Jang, J. I.; Brunetta, C. D.; Zhang, J.-H.; Srnec, M. N.; Aitken, J. A. <i>Inorg. Chem.</i> 2014, 53, 7809–7811.
$\beta\text{-Li}_2\text{MnSnS}_4$	2.6–3.0	$2\% \times \text{AGSe}$	-	Devlin, K. P.; Glaid, A. J.; Brant, J. A.; Zhang, J.-H.; Srnec, M.

				N.; Clark, D. J.; Soo Kim, Y. S.; Jang, J. I.; Daley, K. R.; Moreau, M. A.; Madura, J. D.; Aitken, J. A. J. <i>Solid State Chem.</i> 2015, 231, 256–266.
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	0.92	$d_{ij} = 31 \pm 3.5$	-	Liang, F.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. <i>Coord. Chem. Rev.</i> 2017, 333, 57–70. Rosmus, K. A.; Brant, J. A.; Wisneski, S. D.; Clark, D. J.; Kim, Y. S.; Jang, J. I.; Brunetta, C. D.; Zhang, J.-H.; Srnec, M. N.; Aitken, J. <i>Inorg. Chem.</i> 2014, 53, 7809–7811.
$\text{Li}_4\text{HgGe}_2\text{S}_7$	2.75	$1.5 \times \text{AGS}$	49.99	Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. <i>Chem. Commun.</i> 2017, 53, 3010.
$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	2.80	$0.5 \times \text{KTP}$ ($18.66 \times \text{KDP}$)	18.66	Zhang, M. J.; Jiang, X. M.; Zhou, L. J.; Guo, G. C. <i>J. Mater. Chem. C</i> 2013, 1, 4754–4760.
$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$	2.80	$0.7 \times \text{KTP}$ ($26.13 \times \text{KDP}$)	26.13	Zhang, M. J.; Jiang, X. M.; Zhou, L. J.; Guo, G. C. <i>J. Mater. Chem. C</i> 2013, 1, 4754–4760.
$11\text{HgGa}_2\text{S}_4$	2.84	$d_{36} = 31.5$; $d_{31} = 10.4$		Umamura, N.; Mikami, T.; Kato, K. <i>Opt. Commun.</i> 2012, 285, 1394–1396. Andreev, Y. M.; Geiko, P. P.; Badikov, V. V.; Panyutin, V. L.; Shevyrdyaeva, G. S.; Ivaschenko, M. V.; Karapuzikov, A. I.; Sherstov, I. V. 9th Joint International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics/ Atmospheric Physics, Tomsk, Russia 2002, 120–127.
$\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$	3.49	$1/3 \times \text{AGS}$	11.11	Feng, K.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. <i>J. Mater. Chem. C</i> 2014, 2, 4590–4596.
$\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$	2.91	$2.4 \times \text{AGS}$	79.99	Liu, P. F.; Li, Y. Y.; Zheng, Y. J.; Yu, J. S.; Duan, R. H.; Chen, H.; Lin, H.; Chen, L.; Wu, L. M. <i>Dalton Trans.</i> 2017, 46, 2715–2721.
$\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$	1.76	weak signal	weak signal	Liu, P. F.; Li, Y. Y.; Zheng, Y. J.; Yu, J. S.; Duan, R. H.; Chen, H.; Lin, H.; Chen, L.; Wu, L. M. <i>Dalton Trans.</i> 2017, 46, 2715–2721.
$\text{LaCa}_2\text{Ge}_4\text{S}_4\text{Cl}_3$	-	SHG active	SHG active	Gitzendanner, R. L.; DiSalvo, F. J. <i>Inorg. Chem.</i> 1996, 35, 2623–2626.
$\text{Hg}_3\text{As}_2\text{E}_4\text{X}$ (E = S, Se; X = Cl, Br, I)	-	SHG active	SHG active	Beck, J.; Hedderich, S.; Kollisch, K. <i>Inorg. Chem.</i> 2000, 39, 5847–5850.
$\alpha\text{-ZnS}$	3.24 (3.60)	$d_{36}=10.25$ ($d_{36}=15.29$)	-	K.C. Zhang, X.M. Wang, <i>Nonlinear Optics: Crystal materials science</i> , Science Press, 2006. I. Tsuji, Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, <i>Chem. Mater.</i> , 22 (2010) 1402–1409.

β -ZnS	3.28 (3.49)	$d_{33}=9.51$ ($d_{33}=-12.35$)	-	K.C. Zhang, X.M. Wang, Nonlinear Optics: Crystal materials science, Science Press, 2006. R. Mendil, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, J. Alloys Compd. , 678 (2016) 87-92.
AgAlS2	3.18 (3.20)	$d_{36}=4.88$	-	C.-H. Ho, C.-C. Pan, Appl. Opt. , 53 (2014) E7-E13. K.C. Zhang, X.M. Wang, Nonlinear Optics: Crystal materials science, Science Press, 2006.
AgGaS2	2.76 (2.73)	$d_{36}=10.15$ ($d_{36}=13.40$)	-	K.C. Zhang, X.M. Wang, Nonlinear Optics: Crystal materials science, Science Press, 2006.
LiAlS2	4.68	$d_{33}=3.37$	-	E.E. Hellstrom, R.A. Huggins, Mater. Res. Bull. , 14 (1979) 881-889.
LiGaS2	3.77 (4.15)	$d_{33}=11.21$ ($d_{33}=10.70$)	-	V. Petrov, A. Yeliseyev, L. Isaenko, S. Lobanov, A. Titov, J.J. Zondy, Appl. Phys. B. , 78 (2004) 543-546. L. Isaenko, A. Yeliseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J.J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, J. Smirnova, Cryst. Res. Technol. , 38 (2003) 379-387.
Ag2GeS3	1.45 (1.98)	$d_{15}=-17.82$ ($d_{33}=36$)	-	A.H. Reshak, S. Auluck, M. Piasecki, G.L. Myronchuk, O. Parasyuk, I.V. Kityk, H. Kamarudin, Spectrochim. Acta. Part A. , 93 (2012) 274-279. A.H. Reshak, H. Kamarudin, S. Auluck, J. Mater. Sci. , 48 (2013) 1955-1965.
Cu2SiS3	2.31	$d_{15}=-10.98$	-	X.A. Chen, H. Wada, A. Sato, H. Nozaki, J. Alloys Compd. , 290 (1999) 91-96.
Cu2GeS3	1.57 (1.50)	$d_{33}=-46.14$	-	I. Tsuji, Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, Chem. Mater. , 22 (2010) 1402-1409.
Cu2SiS3	2.34 (2.48)	$d_{33}=21.18$	-	A. Aruga, Y. Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys. , Part 1. , 45 (2006) 4616-4620.
Cu2SnS3	1.09 (1.30)	$d_{33}=59.27$	-	Y.-T. Zhai, S. Chen, J.-H. Yang, H.-J. Xiang, X.-G. Gong, A. Walsh, J. Kang, S.-H. Wei, Phys. Rev. B. , 84 (2011).
Cu3SbS4	0.83 (0.88)	$d_{36}=-66.06$	-	T. Shi, W.-J. Yin, M. Al-Jassim, Y. Yan, Appl. Phys. Lett. , 103 (2013) 152105.
Cu3AsS4	0.89 (1.34)	$d_{33}=-80.01$	-	T. Shi, W.-J. Yin, M. Al-Jassim, Y. Yan, Appl. Phys. Lett. , 103 (2013) 152105.
Li3PS4	3.68	$d_{33}=4.32$	-	L. Kang, M. Zhou, J. Yao, Z. Lin, Y. Wu, C. Chen, J. Am. Chem. Soc. , 137 (2015) 13049-13059.
Li2CdGeS4	3.42 (3.10)	$d_{33}=11.92$ ($d_{pow}=7.0$)	-	J.W. Lekse, M.A. Moreau, K.L. McNerny, J. Yeon, P.S. Halasyamani, J.A. Aitken, Inorg. Chem. , 48 (2009) 7516-7518.

				A.H. Reshak, J. Appl. Phys., 119 (2016).
Li ₂ CdSnS ₄	3.11 (3.26)	$d_{33}=8.74$ ($d_{pow}=10.0$)	-	J.W. Lekse, M.A. Moreau, K.L. McNerny, J. Yeon, P.S. Halasyamani, J.A. Aitken, Inorg. Chem., 48 (2009) 7516-7518.
α -Cu ₂ ZnSiS ₄	2.01 (3.00)	$d_{33}=-10.06$ ($d_{pow}=7.5$)	-	A.H. Reshak, J. Appl. Phys., 119 (2016).
Li ₂ MnGeS ₄	---	$d_{33}=9.92$ ($d_{pow}=7.5$)	-	K.A. Rosmus, J.A. Brant, S.D. Wisneski, D.J. Clark, Y.S. Kim, J.I. Jang, C.D. Brunetta, J.-H. Zhang, M.N. Smec, J.A. Aitken, Inorg. Chem., 53 (2014) 7809-7811.
-Li ₂ MnSnS ₄ α	---	$d_{33}=6.25$ ($d_{pow}=5.10$)	-	J.A. Brant, D.J. Clark, Y.S. Kim, J.I. Jang, A. Weiland, J.A. Aitken, Inorg. Chem., 54 (2015) 2809-2819.
Ag ₂ CdGeS ₄	2.05 (2.32)	$d_{33}=-12.89$	-	K.P. Devlin, A.J. Glaid, J.A. Brant, J.-H. Zhang, M.N. Smec, D.J. Clark, Y.S. Kim, J.I. Jang, K.R. Daley, M.A. Moreau, J.D. Madura, J.A. Aitken, J. Solid State Chem., 231 (2015) 256-266.
Li ₂ ZnSnS ₄	3.32 (2.87)	$d_{11}=12.84$	-	C.D. Brunetta, W.C. Minsterman, C.H. Lake, J.A. Aitken, J. Solid State Chem., 187 (2012) 177-185.
Ag ₂ ZnSiS ₄	3.05 (3.28)	$d_{11}=11.60$	-	J.W. Lekse, B.M. Leverett, C.H. Lake, J.A. Aitken, J. Solid State Chem., 181 (2008) 3217-3222.
β -Cu ₂ ZnSiS ₄	2.39 (3.20)	$d_{11}=12.02$ ($d_{pow}=7.5$)	-	C.D. Brunetta, B. Karuppannan, K.A. Rosmus, J.A. Aitken, J. Alloys Compd., 516 (2012) 65-72.
Cu ₂ CdSnS ₄	1.05 (0.92)	$d_{36}=-25.42$ ($d_{pow}=31$)	-	K.A. Rosmus, J.A. Brant, S.D. Wisneski, D.J. Clark, Y.S. Kim, J.I. Jang, C.D. Brunetta, J.-H. Zhang, M.N. Smec, J.A. Aitken, Inorg. Chem., 53 (2014) 7809-7811.
Cu ₂ HgGeS ₄	1.12 (1.27)	$d_{36}=44.23$	-	K.A. Rosmus, J.A. Brant, S.D. Wisneski, D.J. Clark, Y.S. Kim, J.I. Jang, C.D. Brunetta, J.-H. Zhang, M.N. Smec, J.A. Aitken, Inorg. Chem., 53 (2014) 7809-7811.
Cu ₂ ZnSnS ₄	1.19 (1.50)	$d_{36}=32.62$	-	D. Li, F. Ling, X. Zhang, Z. Zhu, Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 249 (2012) 2202-2206.
AgCd ₂ GaS ₄	2.32 (2.15)	$d_{33}=-26.98$	-	G.M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, H.W. Hillhouse, Chem. Mater., 23 (2011) 2626-2629.
LiCd ₂ GaS ₄	2.61	$d_{33}=-19.07$	-	I.D. Oleksyuk, O.V. Parasyuk, O.M. Yurchenko, V.Z. Pankevych, V.I. Zaremba, R. Valiente, J. Cryst. Growth 279 (2005) 140-145.
LiZn ₂ GaS ₄	3.10	$d_{33}=-17.67$	-	A.H. Reshak, V.V. Atuchin, S. Auluck, I.V. Kityk, J. Phys.: Condens. Matter., 20 (2008).
CuZn ₂ AlS ₄	2.12 (1.69)	$d_{36}=7.94$	-	A. Ghosh, R. Thangavel, A. Gupta, New J. Chem., 40 (2016) 1149-1154.

				B.G. Yalcin, Philos. Mag. , 96 (2016) 2280-2299.
Ag ₄ CdGe ₂ S ₇	2.45	$d_{33}=14.51$	-	L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, J. Alloys Compd. , 340 (2002) 157-166.
Ag ₄ HgGe ₂ S ₇	2.11	$d_{33}=23.07$	-	L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, J. Alloys Compd. , 340 (2002) 157-166.
Li ₄ CdGe ₂ S ₇	4.23	$d_{33}=4.29$	-	L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, J. Alloys Compd. , 340 (2002) 157-166.
GeS ₂	3.85	$d_{36}=12.52$	-	C.Y. Jones, J.C. Bryan, K. Kirschbaum, J.G. Edwards, Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct. , 216(2001) 327-328.
Ga ₂ S ₃	3.01 (2.80)	$d_{13}=15.46$ ($d_{pow}=12.0$)	-	M.J. Zhang, X.M. Jiang, L.J. Zhou, G.C. Guo, J. Mater. Chem. C , 1 (2013) 4754-4760.
HgGa ₂ S ₄	3.02 (2.84)	$d_{36}=25.15$ ($d_{36}=31.5$) ($d_{36}=32.7$)	-	H. Lin, L.J. Zhou, L. Chen, Chem. Mater. , 24 (2012) 3406-3414. K.-N. Ding, W. Jia, Y.-F. Zhang, Chin. J. Struct. Chem. , 32 (2013) 1307-1315. X.S. Jiang, W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. B, 69 (2004). N. Umemura, T. Mikami, K. Kato, Opt. Commun. , 285 (2012) 1394-1396.
CdGa ₂ S ₄	3.41 (3.44)	$d_{36}=15.83$ ($d_{36}=9.18$)	-	X.S. Jiang, W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. B, 69 (2004). A.H. Reshak, S.A. Khan, J. Alloys Compd. , 595 (2014) 125-130.
ZnGa ₂ S ₄	3.60	$d_{36}=11.92$	-	X.S. Jiang, W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. B, 69 (2004).
Hg ₂ SiS ₄	2.92	$d_{36}=34.68$	-	-
Hg ₂ GeS ₄	2.80	$d_{36}=38.22$	-	-
Hg ₂ SnS ₄	2.40	$d_{36}=38.8$	-	-
Zn ₂ GeS ₄	3.96	$d_{36}=14.65$	-	-
LiBSiS ₄	3.87	$d_{36}=8.84$	-	-
LiBGeS ₄	3.95	$d_{36}=10.36$	-	-
Ga ₂ Ge ₂ S ₇	3.43	$d_{36}=13.36$	-	-
ZnGa ₂ Ge ₂ S ₈	3.07	$d_{15}=12.57$	-	-
AgBSiS ₄	3.11	$d_{15}=13.47$	-	-
CuBGeS ₄	3.15	$d_{15}=18.22$	-	-
LiGaGeS ₄	3.83	$d_{36}=14.15$	-	-
LiGaSiS ₄	3.84	$d_{36}=13.10$	-	-

Diséleniure (Se-Se)

BaHgSe ₂	1.56	1.5 × AGS	49.99	Li, C.; Yin, W. L.; Gong, P. F.; Li, X. S.; Zhou, M. L.; Mar, A.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 6135-6138.
Tl ₃ AsSe ₃	0.96	$d_{eff} = 20-30$	-	David, N. Nikogosyan; Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey; Springer Press, 2005.

β -LiAsSe ₂	1.11	-	-	Bera, T. K.; Jang, J. I.; Song, J.-H.; Malliakas, C. D.; Freeman, A. J.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 3484–3495. Ni, B. L.; Zhou, H. G.; Jiang, J. Q.; Li, Y.; Zhang, Y. F. Acta Phys. Chim. Sin. 2010, 26, 3052–3060.
γ -NaAsSe ₂	1.75	75 × AGSe	-	Bera, T. K.; Jang, J. I.; Song, J.-H.; Malliakas, C. D.; Freeman, A. J.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 3484–3495. Song, J.-H.; Freeman, A. J.; Bera, T. K.; Chung, I.; Kanatzidis, M. G. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2009, 79, 245203. Ma, Z. J.; Wu, K. C.; Sa, R. J.; Li, Q. H.; Zhang, Y. F. J. Alloys Compd. 2013, 568, 16–20.
Ba ₂ SbInSe ₅	1.92	0.1 × AGSe	-	Hao, W. Y.; Mei, D. J.; Yin, W. L.; Feng, K.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. J. Solid State Chem. 2013, 198, 81–86.
Ba ₂ BiInSe ₅	1.40	230 × SiO ₂ (8.05 × KDP)	8.05	Lin, C. S.; Luo, Z. Z.; Cheng, W. D.; Zhang, H.; Zhang, W. L. J. Mater. Chem. 2012, 22, 21713–21719.
Cs ₅ BiP ₄ Se ₁₂	1.85	2 × AGSe	-	Chung, I.; Song, J.-H.; Jang, J. I.; Freeman, A. J.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 2647–2656.
SnGa ₄ Se ₇	2.55	3.8 × AGS	126.65	Luo, Z. Z.; Lin, C. S.; Cui, H. H.; Zhang, W. L.; Zhang, H.; He, Z. Z.; Cheng, W. D. Chem. Mater. 2014, 26, 2743–2749.
PbGa ₂ GeSe ₆	1.96	5.0 × AGS	166.65	Luo, Z. Z.; Lin, C. S.; Cui, H. H.; Zhang, W. L.; Zhang, H.; Chen, H.; He, Z. Z.; Cheng, W. D. Chem. Mater. 2015, 27, 914–922.
Pb ₄ Ga ₄ GeSe ₁₂	1.91	2.0 × AGS	66.66	Chen, Y. K.; Chen, M. C.; Zhou, L. J.; Chen, L.; Wu, L. M. Inorg. Chem. 2013, 52, 8334–8341.
KZrPSe ₆	2.0	<AGSe	-	Banerjee, S.; Malliakas, C. D.; Jang, J. I.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12270–12272.
RbZrPSe ₆	2.0	15 × AGSe	-	Banerjee, S.; Malliakas, C. D.; Jang, J. I.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12270–12272.
CsZrPSe ₆	2.0	10 × AGSe	-	Banerjee, S.; Malliakas, C. D.; Jang, J. I.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12270–12272.
La ₃ CuGeSe ₇	2.0	0.3 × SiO ₂ (0.011 × KDP)	0.011	Poduska, K. M.; DiSalvo, F. J.; Min, K.; Halasyamani, P. S. J.

				Alloys Compd. 2002, 335, L5–L9.
$\text{Ba}_6\text{Sn}_6\text{Se}_{13}$	1.52	$1/8 \times \text{AGSe}$	-	Feng, K.; Jiang, X. X.; Kang, L.; Yin, W. L.; Hao, W. Y.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. Dalton Trans. 2013, 42, 13635–13641.
$\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$	2.64	$0.5 \times \text{AGSe}$	-	Mei, D. J.; Yin, W. L.; Feng, K.; Lin, Z. S.; Bai, L.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. Inorg. Chem. 2012, 51, 1035–1040. Yelissev, A. P.; Isaenko, L. I.; Krinitsin, P.; Liang, F.; Goloshumova, A. A.; Naumov, D. Y.; Lin, Z. S. Inorg. Chem. 2016, 55, 8672–8680.
$\text{Li}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$	2.54	$1.0 \times \text{AGSe}$	-	Yin, W. L.; Feng, K.; Hao, W. Y.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. Inorg. Chem. 2012, 51, 5839–5843.
$\text{Li}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$	2.30	$1.0 \times \text{AGSe}$	-	Yin, W. L.; Feng, K.; Hao, W. Y.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. Inorg. Chem. 2012, 51, 5839–5843.
$\text{Na}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$	2.47	$0.8 \times \text{AGS}$	26.66	Zhou, M. L.; Li, C.; Li, X. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. Dalton Trans. 2016, 45, 7627–7633.
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$	2.37	$2.0 \times \text{AGS}$	66.66	Li, G. M.; Liu, Q.; Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Dalton Trans. 2017, 46, 2778–2784.
$\text{Na}_2\text{GaIn}_2\text{Se}_5$	2.00	$2.1 \times \text{AGS}$	69.99	Li, S. F.; Jiang, X. M.; Liu, B. W.; Yan, D.; Lin, C. S.; Zeng, H. Y.; Guo, G. C. Chem. Mater. 2017, 29, 1796.
NaIn_3Se_5	2.17	$0.3 \times \text{AGS}$	9.999	Li, S. F.; Jiang, X. M.; Liu, B. W.; Yan, D.; Lin, C. S.; Zeng, H. Y.; Guo, G. C. Chem. Mater. 2017, 29, 1796.
$\text{AgGaGe}_2\text{Se}_6$	-	-	-	Badikov, V.; Mitin, K.; Noack, F.; Panyutin, V.; Petrov, V.; Seryogin, A.; Shevyrdyaeva, G. Opt. Mater. 2009, 31, 590–597.
$\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$	2.17	$d_{31} = 33.4; d_{32} = 15.6$	-	Badikov, V.; Mitin, K.; Noack, F.; Panyutin, V.; Petrov, V.; Seryogin, A.; Shevyrdyaeva, G. Opt. Mater. 2009, 31, 590–597. Krymus, A. S.; Myronchuk, G. L.; Parasyuk, O. V.; Lakshminarayana, G.; Fedorchuk, A. O.; El-Naggar, A.; Albassam, A.; Kityk, I. V. Mater. Res. Bull. 2017, 85, 74–79.
$\text{AgGaGe}_4\text{Se}_{10}$	-	-	-	Badikov, V.; Mitin, K.; Noack, F.; Panyutin, V.; Petrov, V.; Seryogin, A.; Shevyrdyaeva, G. Opt. Mater. 2009, 31, 590–597.
$\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$	2.14	$d_{31} = 25; d_{32} = 10.3$	-	Badikov, V.; Mitin, K.; Noack, F.; Panyutin, V.; Petrov, V.; Seryogin, A.; Shevyrdyaeva, G. Opt. Mater. 2009, 31, 590–597.

				Ni, Y. B.; Wu, H. X.; Xiao, R. C.; Huang, C. B.; Wang, Z. Y.; Mao, M. S.; Qi, M.; Cheng, G. C. <i>Opt. Mater.</i> 2015, 42, 458–461
$\text{Ag}_3\text{Ga}_3\text{SiSe}_8$	2.30	$1.0 \times \text{AGSe}$	-	Mei, D. J.; Gong, P. F.; Lin, Z. S.; Feng, K.; Yao, J. Y.; Huang, F. Q.; Wu, Y. C. <i>CrystEngComm</i> 2014, 16, 6836–6840.
$\text{Na}_4\text{MgSi}_2\text{Se}_6$	2.85	$0.5 \times \text{AGS}$	16.67	Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. <i>Inorg. Chem.</i> 2015, 54, 10108–10110.
$\text{Na}_4\text{MgGe}_2\text{Se}_6$	2.53	$1.3 \times \text{AGS}$	43.33	Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. <i>Inorg. Chem.</i> 2015, 54, 10108–10110.
$\text{KCd}_4\text{Ga}_5\text{Se}_{12}$	2.16	$26.8 \times \text{AGS}$	893.24	Lin, H.; Chen, L.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2013, 135, 12914–12921.
$\text{RbCd}_4\text{Ga}_5\text{Se}_{12}$	2.19	$19.3 \times \text{AGS}$	643.27	Lin, H.; Chen, L.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2013, 135, 12914–12921.
$\text{CsCd}_4\text{Ga}_5\text{Se}_{12}$	2.21	$16.6 \times \text{AGS}$	553.28	Lin, H.; Chen, L.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2013, 135, 12914–12921.
$\text{RbCd}_4\text{In}_5\text{Se}_{12}$	1.57	$39.2 \times \text{AGS}$	1306.54	Lin, H.; Chen, L.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2013, 135, 12914–12921.
$\text{CsCd}_4\text{In}_5\text{Se}_{12}$	1.62	$35.1 \times \text{AGS}$	1169.88	Lin, H.; Chen, L.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2013, 135, 12914–12921.
$\text{RbMn}_4\text{In}_5\text{Se}_{12}$	1.76	$28.3 \times \text{AGS}$	943.24	Lin, H.; Chen, L.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2013, 135, 12914–12921.
$\text{CsMn}_4\text{In}_5\text{Se}_{12}$	1.79	$24.9 \times \text{AGS}$	829.92	Lin, H.; Chen, L.; Zhou, L. J.; Wu, L. M. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2013, 135, 12914–12921.
$\text{RbZn}_4\text{In}_5\text{Se}_{12}$	2.06	$26.7 \times \text{AGS}$	889.911	Lin, H.; Zheng, Y. J.; Hu, X. N.; Chen, H.; Yu, J. S.; Wu, L. M. <i>Chem. - Asian J.</i> 2017, 12, 453–458.
$\text{CsZn}_4\text{In}_5\text{Se}_{12}$	2.11	$25.0 \times \text{AGS}$	833.25	Lin, H.; Zheng, Y. J.; Hu, X. N.; Chen, H.; Yu, J. S.; Wu, L. M. <i>Chem. - Asian J.</i> 2017, 12, 453–458.
$\text{CsGaSn}_2\text{Se}_6$	1.78	$3.5 \times \text{AGS}$	116.66	Lin, H.; Chen, L.; Yu, J. S.; Chen, H.; Wu, L. M. <i>Chem. Mater.</i> 2017, 29, 499–503.
$\text{CsInSn}_2\text{Se}_6$	1.87	$4.0 \times \text{AGS}$	133.32	Lin, H.; Chen, L.; Yu, J. S.; Chen, H.; Wu, L. M. <i>Chem. Mater.</i> 2017, 29, 499–503.
$\text{K}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$	2.00	$30 \times \text{AGSe}$	-	Morris, C. D.; Chung, I.; Park, S.; Harrison, C. M.; Clark, D. J.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012, 134, 20733–20744.
$\text{Rb}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$	2.00	$9 \times \text{AGSe}$	-	Morris, C. D.; Chung, I.; Park, S.; Harrison, C. M.; Clark, D. J.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012, 134, 20733–20744.
$\text{Cs}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$	2.00	$5 \times \text{AGSe}$	-	Morris, C. D.; Chung, I.; Park, S.; Harrison, C. M.; Clark, D. J.;

				Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012, 134, 20733–20744.
KPSe ₆	2.16	$d_{ij} = 78.8 \pm 3.5$	-	Chung, I.; Jang, J. I.; Malliakas, C. D.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2010, 132, 384–389. Chung, I.; Kim, M.-G.; Jang, J. I.; He, J.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2011, 50, 10867–10870.
RbPSe ₆	2.18	$d_{ij} = 73.2 \pm 2.6$	-	Chung, I.; Jang, J. I.; Malliakas, C. D.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2010, 132, 384–389. Chung, I.; Kim, M.-G.; Jang, J. I.; He, J.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2011, 50, 10867–10870.
K _{0.9} Cs _{0.1} PSe ₆	2.10	$d_{ij} = 83.1 \pm 5.1$	-	Haynes, A. S.; Saouma, F. O.; Otieno, C. O.; Clark, D. J.; Shoemaker, D. P.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. <i>Chem. Mater.</i> 2015, 27, 1837–1846.
K _{0.8} Cs _{0.2} PSe ₆	2.10	$d_{ij} = 68.5 \pm 4.3$	-	Haynes, A. S.; Saouma, F. O.; Otieno, C. O.; Clark, D. J.; Shoemaker, D. P.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. <i>Chem. Mater.</i> 2015, 27, 1837–1846.
K _{0.7} Cs _{0.3} PSe ₆	2.10	$d_{ij} = 78.2 \pm 4.8$	-	Haynes, A. S.; Saouma, F. O.; Otieno, C. O.; Clark, D. J.; Shoemaker, D. P.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. <i>Chem. Mater.</i> 2015, 27, 1837–1846.
K _{0.6} Cs _{0.4} PSe ₆	2.10	$d_{ij} = 81.7 \pm 5.0$	-	Haynes, A. S.; Saouma, F. O.; Otieno, C. O.; Clark, D. J.; Shoemaker, D. P.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. <i>Chem. Mater.</i> 2015, 27, 1837–1846.
β -CsPSe ₆	1.9	$d_{ij} = 14.8 \pm 2.8$	-	Haynes, A. S.; Saouma, F. O.; Otieno, C. O.; Clark, D. J.; Shoemaker, D. P.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. <i>Chem. Mater.</i> 2015, 27, 1837–1846.
K ₂ P ₂ Se ₆	2.08	50 × AGSe	-	Chung, I.; Malliakas, C. D.; Jang, J. I.; Canlas, C. G.; Weliky, D. P.; Kanatzidis, M. G. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2007, 129, 14996–15006.
Cs ₂ P ₅ Se ₁₂	2.17	0.25 × AGSe	-	Chung, I.; Jang, J. I.; Gave, M. A.; Weliky, D. P.; Kanatzidis, M. G. <i>Chem. Commun.</i> 2007, 4998–5000.
Na ₂ Ge ₂ Se ₅	2.38	65 × AGSe	-	Chung, I.; Song, J.-H.; Jang, J. I.; Freeman, A. J.; Kanatzidis, M. G. <i>J. Solid State Chem.</i> 2012, 195, 161–165.
Na ₂ Ge _{1.64} Sn _{0.36} Se ₅	-	$d_{ij} = 27$	-	Chung, I.; Song, J.-H.; Jang, J. I.; Freeman, A. J.; Kanatzidis, M. G. <i>J. Solid State Chem.</i> 2012, 195, 161–165.

BaAl ₄ Se ₇	3.40	0.5 × AGS	-	Mei, D. J.; Yin, W. L.; Bai, L.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Fu, P. Z.; Wu, Y. C. Dalton Trans. 2011, 40, 3610–3615.
BaGa ₂ SiSe ₆	2.88	0.5 × AGSe	-	Yin, W. L.; Feng, K.; He, R.; Mei, D. J.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. Dalton Trans. 2012, 41, 5653–5661.
BaGa ₂ GeSe ₆	2.22, 2.81	1.0 × AGSe	-	Yin, W. L.; Feng, K.; He, R.; Mei, D. J.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. Dalton Trans. 2012, 41, 5653–5661. Lin, X. S.; Guo, Y. F.; Ye, N. J. Solid State Chem. 2012, 195, 172–177.
BaGa ₂ SnSe ₆	1.95	5.2 × AGS	173.32	Li, X. S.; Li, C.; Gong, P. F.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. J. Mater. Chem. C 2015, 3, 10998–11004.
Ba ₄ CuGa ₅ Se ₁₂	1.45	0.6 × AGS	19.99	Kuo, S. M.; Chang, Y. M.; Chung, I.; Jiang, J. I.; Her, B. H.; Yang, S. H.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G.; Hsu, K. F. Chem. Mater. 2013, 25, 2427–2433.
Ba ₄ Ga ₄ GeSe ₁₂	2.18	weak signal	weak signal	Yin, W. L.; Iyer, A. K.; Li, C.; Lin, X. S.; Yao, J. Y.; Mar, A. J. Solid State Chem. 2016, 241, 131–136.
Ba ₄ Ga ₄ SnSe ₁₂	2.16	weak signal	weak signal	Yin, W. L.; Lin, Z. H.; Kang, L.; Kang, B.; Deng, J. G.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. Dalton Trans. 2015, 44, 2259–2266.
BaCdSnSe ₄	1.79	1.6 × AGS	53.33	Wu, K.; Su, X.; Yang, Z.; Pan, S. Dalton Trans. 2015, 44, 19856–19864.
Ba ₅ CdGa ₅ Se ₁₅	2.60	0.5 × AGS	16.67	Yin, W. L.; Iyer, A. K.; Li, C.; Yao, J. Y.; Mar, A. J. Mater. Chem. C 2017, 5, 1057–1063.
Na ₂ BaGeSe ₄	2.46	0.9 × AGS	29.99	Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Angew. Chem. Inter. Ed. 2016, 55, 6712–6714.
Na ₂ BaSnSe ₄	2.25	1.3 × AGS	43.33	Wu, K.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Angew. Chem. Inter. Ed. 2016, 55, 6712–6714.
AgGaSe ₂	1.83	d ₃₆ = 33	-	Ohmer, M. C.; Pandey, R.; Bairamov, B. H. MRS Bull. 1998, 23, 16–20. David, N. Nikogosyan; Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey; Springer Press, 2005. Bai, L.; Lin, Z. S.; Wang, Z. Z.; Chen, C. T.; Lee, M. H. J. Chem. Phys. 2004, 120, 8772–8778.
LiGaSe ₂	3.57	d ₃₁ = -10; d ₃₂ = -7.7; d ₃₃ = 18.20	-	David, N. Nikogosyan; Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey; Springer Press, 2005. Petrov, V.; Yelissev, A.; Isaenko, L.; Lobanov, S.; Titov, A.; Zondy, J. J. Appl. Phys. B: Lasers Opt. 2004, 78, 543–546.

				Bai, L.; Lin, Z. S.; Wang, Z. Z.; Chen, C. T. J. Appl. Phys. 2008, 103, 083111.
$\text{Li}_2\text{ZnGeSe}_4$	1.86	$d_{ij} = 21.6$	-	Zhang, J.-H.; Clark, D. J.; Brant, J. A.; Sinagra, C. W., III; Kim, Y. S.; Jang, J. I.; Aitken, J. A. Dalton Trans. 2015, 44, 11212–11222.
$\text{Li}_2\text{ZnSnSe}_4$	1.87	$d_{ij} = 26.1$	-	Zhang, J.-H.; Clark, D. J.; Brant, J. A.; Sinagra, C. W., III; Kim, Y. S.; Jang, J. I.; Aitken, J. A. Dalton Trans. 2015, 44, 11212–11222.

Les phosphors

AgCd_3PS_6	2.56	$0.45 \times \text{AGS}$	14.99	Fan, Y. H.; Jiang, X. M.; Liu, B. W.; Li, S. F.; Guo, W. H.; Zeng, H. Y.; Guo, G. C.; Huang, J. S.; Zhang, M.-J. Inorg. Chem. 2017, 56, 962–973.
Li_3PS_4	3.68	no data	-	Kang, L.; Zhou, M. L.; Yao, J. Y.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 13049–13059. Liang, F.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. Coord. Chem. Rev. 2017, 333, 57–70.
$\text{Zn}_3(\text{PS}_4)_2$	3.07	$1.6 \times \text{AGS}$	53.33	Kang, L.; Zhou, M. L.; Yao, J. Y.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 13049–13059.
InPS_4	3.12	$d_{31} = 36; d_{36} = 28$		Kang, L.; Zhou, M. L.; Yao, J. Y.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 13049–13059. Jantz, W.; Koidl, P.; Wettling, W. Appl. Phys. A: Solids Surf. 1983, 30, 109–115.
LiZnPS_4	3.44	$0.8 \times \text{AGS}$	26.66	Kang, L.; Zhou, M. L.; Yao, J. Y.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 13049–13059.
AgZnPS_4	2.76	$1.8 \times \text{AGS}$	59.99	Zhou, M. L.; Kang, L.; Yao, J. Y.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. Inorg. Chem. 2016, 55, 3724–3726.
$[\text{K}_3\text{Cl}][\text{Ga}_3\text{PS}_8]$	3.60	$4.0 \times \text{AGS}$	133.32	Liu, B. W.; Zeng, H. Y.; Jiang, X. M.; Wang, G. E.; Li, S. F.; Xu, L.; Guo, G. C. Chem. Sci. 2016, 7, 6273–6277.
$[\text{Rb}_3\text{Cl}][\text{Ga}_3\text{PS}_8]$	3.65	$5.0 \times \text{AGS}$	166.65	Liu, B. W.; Zeng, H. Y.; Jiang, X. M.; Wang, G. E.; Li, S. F.; Xu, L.; Guo, G. C. Chem. Sci. 2016, 7, 6273–6277.
$[\text{K}_3\text{Br}][\text{Ga}_3\text{PS}_8]$	3.85	$7.0 \times \text{AGS}$	233.31	Liu, B. W.; Zeng, H. Y.; Jiang, X. M.; Wang, G. E.; Li, S. F.; Xu, L.; Guo, G. C. Chem. Sci. 2016, 7, 6273–6277.
$[\text{Rb}_3\text{Br}][\text{Ga}_3\text{PS}_8]$	3.50	$9.0 \times \text{AGS}$	299.97	Liu, B. W.; Zeng, H. Y.; Jiang, X. M.; Wang, G. E.; Li, S. F.; Xu, L.; Guo, G. C. Chem. Sci. 2016, 7, 6273–6277.
Cu_3PS_4	3.07	$d_{33} = -6.79$	-	T. Shi, W.-J. Yin, M. Al-Jassim, Y. Yan. Appl.

	(2.51)			Phys. Lett., 103 (2013) 152105.
Ag ₃ PS ₄	2.88	$d_{33}=7.58$	-	Z. Ma, Z. Yi, J. Sun, K. Wu, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 25074-25080.
Zn ₃ (PS ₄) ₂	3.19 (3.07)	$d_{12}=16.28$ ($d_{pow}=15.92$)	-	L. Kang, M. Zhou, J. Yao, Z. Lin, Y. Wu, C. Chen, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 13049-13059. S. Jorgens, D. Johrendt, A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem., 628 (2002) 1765-1769.
InPS ₄	3.44 (3.12)	$d_{36}=15.12$ ($d_{36}=25$)	-	L. Kang, M. Zhou, J. Yao, Z. Lin, Y. Wu, C. Chen, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 13049-13059. W. Jantz, P. Koidl, W. Wettling, Appl. Phys. A 30 (1983) 109-115.
AlPS ₄	3.47	$d_{36}=4.33$	-	L. Kang, M. Zhou, J. Yao, Z. Lin, Y. Wu, C. Chen, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 13049-13059. A.G. Jackson, M.C. Ohmer, S.R. LeClair, Infrared Physics & Technology, 38 (1997) 233-244.
BPS ₄	3.02	$d_{36}=4.31$	-	A. Weiss, H. Schafer, Z. Naturforsch, B: Chem. Sci. 18 (1963) 81-&
LiZnPS ₄	3.76 (3.44)	$d_{36}=10.42$ ($d_{pow}=11.70$)	-	L. Kang, M. Zhou, J. Yao, Z. Lin, Y. Wu, C. Chen, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 13049-13059. S. Jorgens, D. Johrendt, A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem., 628 (2002) 1765-1769.
AgZnPS ₄	3.21 (2.76)	$d_{33}=26.66$ ($d_{pow}=23.40$)	-	M. Zhou, L. Kang, J. Yao, Z. Lin, Y. Wu, C. Chen, Inorg. Chem., 55 (2016) 3724-3726. S. Jorgens, D. Johrendt, A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem., 628 (2002) 1765-1769.
Hg ₂ P ₂ S ₇	2.81	$d_{36}=22.29$	-	-
LiGa ₂ PS ₅	3.28	$d_{11}=12.46$	-	-
Li ₂ ZnP ₂ S ₇	3.13	$d_{15}=14.99$	-	-

Les tellures(Te)

Ba ₂ BiInTe ₅	1.28	-	-	Lin, C. S.; Luo, Z. Z.; Cheng, W. D.; Zhang, H.; Zhang, W. L. J. Mater. Chem. 2012, 22, 21713-21719.
CsMn ₄ In ₅ Te ₁₂	1.48	1.7 × AGS	56.66	Lin, H.; Liu, Y.; Zhou, L. J.; Zhao, H. J.; Chen, L. Inorg. Chem. 2016, 55, 4470-4475.
CsZn ₄ In ₅ Te ₁₂	1.61	4.3 × AGS	143.32	Lin, H.; Liu, Y.; Zhou, L. J.; Zhao, H. J.; Chen, L. Inorg. Chem. 2016, 55, 4470-4475.
CsCd ₄ In ₅ Te ₁₂	1.42	9.2 × AGS	306.64	Lin, H.; Liu, Y.; Zhou, L. J.; Zhao, H. J.; Chen, L. Inorg. Chem. 2016, 55, 4470-4475.
Na ₂ Ge ₂ Se _{4.55} Te _{0.45}	-	d _{ij} = 59	-	Chung, I.; Song, J.-H.; Jang, J. I.; Freeman, A. J.; Kanatzidis, M. G. J. Solid State Chem. 2012, 195, 161-165.

AgGaTe ₂	1.36	d ₃₆ = 51	-	<p>Ohmer, M. C.; Pandey, R.; Bairamov, B. H. <i>MRS Bull.</i> 1998, 23, 16-20.</p> <p>David, N. Nikogosyan; <i>Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey</i>; Springer Press, 2005.</p> <p>Bai, L.; Lin, Z. S.; Wang, Z. Z.; Chen, C. T.; Lee, M. H. J. <i>Chem. Phys.</i> 2004, 120, 8772-8778.</p>
LiGaTe ₂	2.31	d ₃₆ = 34.5	-	<p>Bai, L.; Lin, Z. S.; Wang, Z. Z.; Chen, C. T. <i>J. Appl. Phys.</i> 2008, 103, 083111.</p> <p>Isaenko, L.; Krinitsin, P.; Vedenyapin, V.; Yelisseyev, A.; Merkulov, A.; Zondy, J. J.; Petrov, V. <i>Cryst. Growth Des.</i> 2005, 5, 1325-1329.</p>

الملخص:

من خلال هذا العمل البحث عن المواد النفوذة للأشعة في مجال الأشعة تحت الحمراء المتوسطة. التي لها نشاط منتج لـ GSH والذي يحتوي على معاملات النشاط dij عالية جدا بفجوة طاقة شاسعة للحصول على جسيمات نانوية ضمن منطقة تفضيل محدودة ب ($GSH > 10 \times KDP$ et $E_g > 3 \text{ eV}$) هناك 26 مادة مرشحة لتطبيق ONL من بين 187 مادة من بين ثمانية عائلات نشطة في ONL أغلبيتها تحتوي على الأقل على هالوجين واحد في صيغته الكيميائية. لقد قمنا بتكوين الجسيمات النانوي الغير سامة ($Co(IO_3)_2$) 39 نانومتر (\AA) 528. تم قياس تقدير الحجم هذا بطريقتين مختلفتين شيرير وويليامسون- هول على التوالي تقدر طاقة فجوة 2 ($Co(IO_3)_2$) ب (5.39 eV).
الكلمات المفتاحية: Datamining, البصريات الغير خطية, Scherrer, Williamson -Hall, Eg.

Résumé :

notre objectif est de chercher des matériaux transparents dans le domaine MID-IR qu'ils ont une activité en génération de second harmonie GSH qui possède des coefficients d'activité (dij) très élevé avec une large bande gap et obtenir des nanoparticules qui appartient à la zone de préférence limité par ($GSH > 10 \times KDP$ et $E_g > 3 \text{ eV}$), 26 prédites matériaux peut être des bons candidats en application ONL choisie parmi 187 matériaux de huit différentes familles actifs en ONL, la majorité contenant au moins un halogène dans sa formule chimique .
nous avons synthétisé les nanoparticules qui pas toxique de $Co(IO_3)_2$ de $528(\text{\AA})$ et (39 nm) cette estimation de taille a été mesuré par deux différents méthodes Scherrer et Williamson - Hall respectivement l'énergie de gap de $Co(IO_3)_2$ est estimé être 5.39 eV .

Mots clés : Datamining , ONL , Scherrer, Williamson -Hall, Eg.

Summary :

Our objective is to search for transparent materials in the field of MID-IR which have an activity of generating a second harmony GSH that possesses coefficients of activity (dij) that are very high with a large band gap and obtaining nanoparticles that belong to a limited zone of preference by ($GSH > 10 \times KDP$ et $E_g > 3 \text{ eV}$), 26 predite materials may be good candidates in applying ONL chosen among 187 materials of eight different active families in ONL, the majority containing at least one halogen in its chemical formula.

We have synthesized the nanoparticles of $Co(IO_3)_2$ $528(\text{\AA})$ and (39 nm) this estimation of cut was measured by two different methods Scherrer et Williamson –Hall respectively the energy of gap of $Co(IO_3)_2$ is estimated to be 5.39 eV .

Key words : Dataminig ,NLO ,Scherrer, Williamson -Hall, Eg.