

Supplementary material

For

Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ Chalcogenide Glasses, Their Thin Films, and Ge:Se Mixtures

Ravi Mawale¹, Tomáš Halenkovič^{1,2}, Marek Bouška¹, Jan Gutwirth¹, Virginie Nazabal^{1,2}, Viktor Takáts³, Attila Csík³, Josef Havel⁴, Lubomír Prokeš^{4,5,6}, Petr Němec^{1*}

¹*Department of Graphic Arts and Photophysics, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic*

²*Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR-CNRS 6226, Equipe Verres et Céramiques, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France*

³*Institute for Nuclear Research (ATOMKI), Hungarian Academy of Sciences, Bem tér 18/C, H-4026 Debrecen, Hungary*

⁴*Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kamenice 5/A14, 625 00 Brno, Czech Republic*

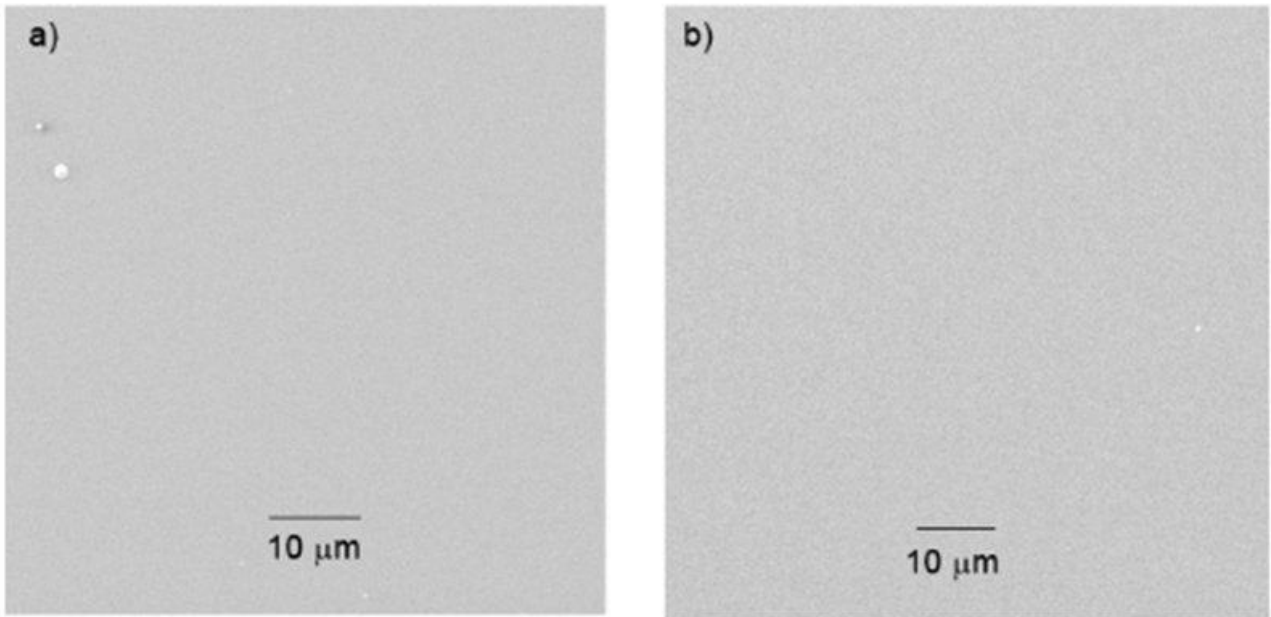
⁵*Department of Physical Electronics, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 61137 Brno, Czech Republic*

⁶*CEPLANT, R&D Centre for Low-Cost Plasma and Nanotechnology Surface Modification, Masaryk University, Kotlářská 2, 61137 Brno, Czech Republic*

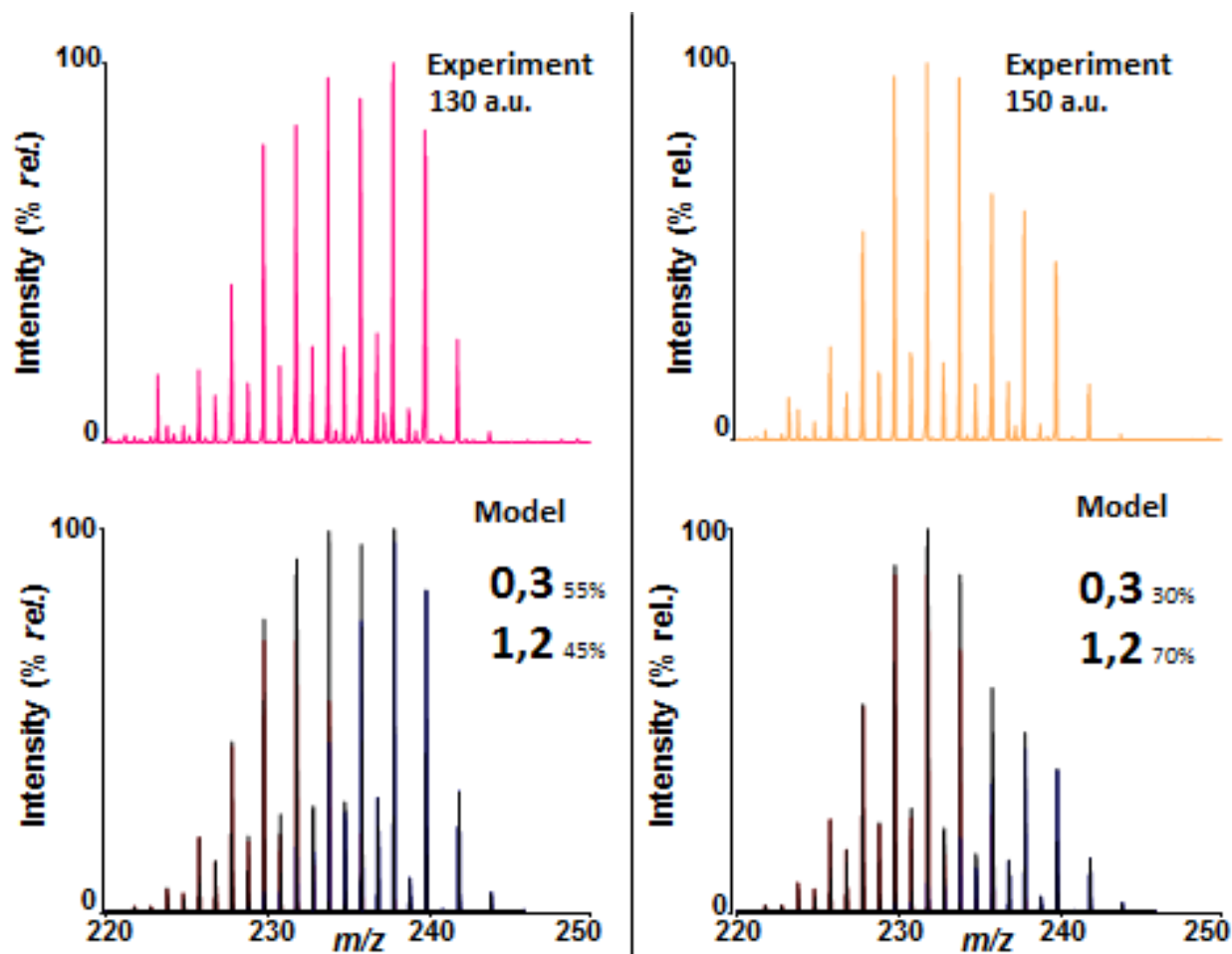
Address reprint request to:

* **Author to whom correspondence should be addressed.** Email: petr.nemec@upce.cz,
University of Pardubice, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic

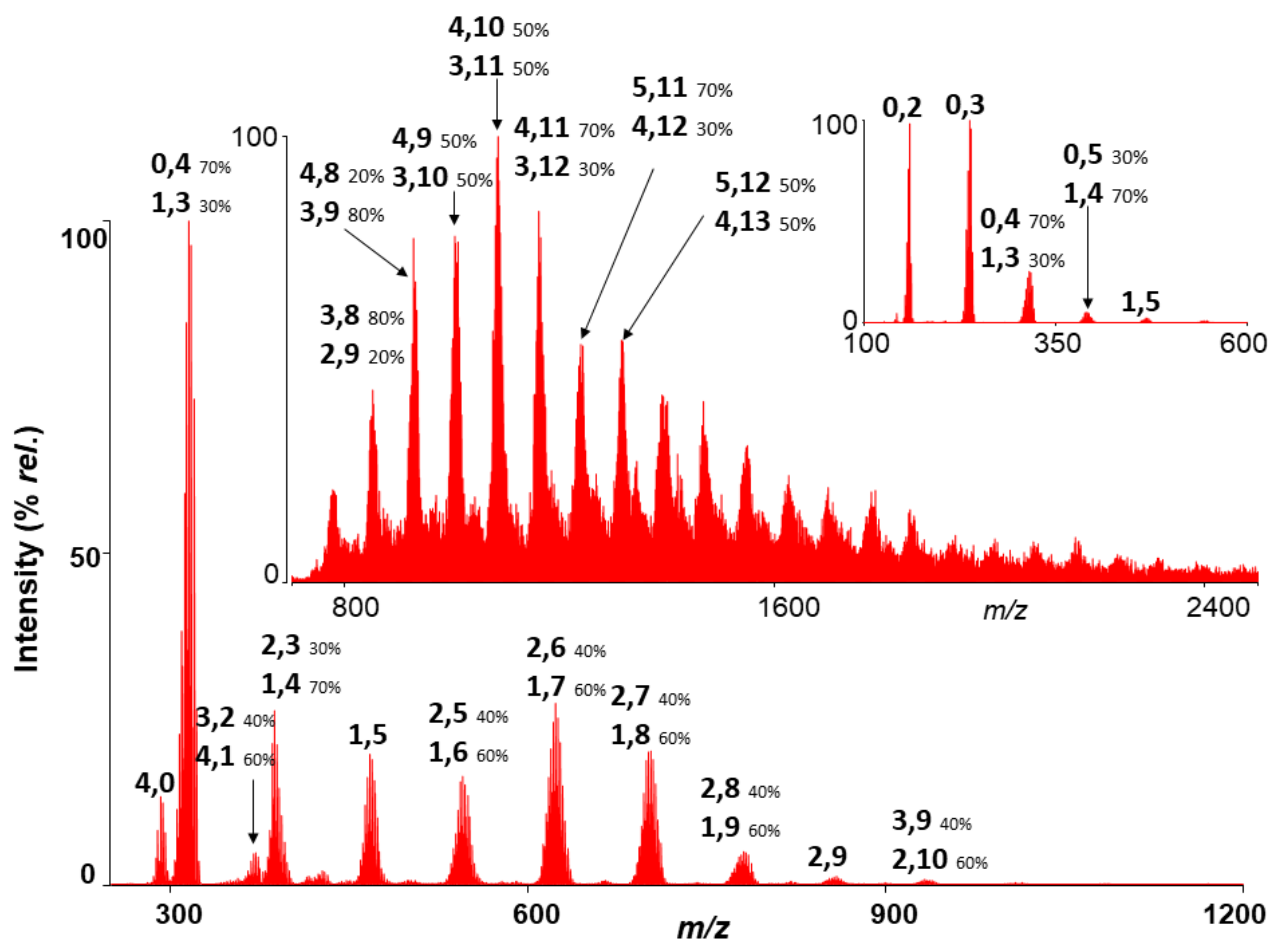
Phone: +420466038502



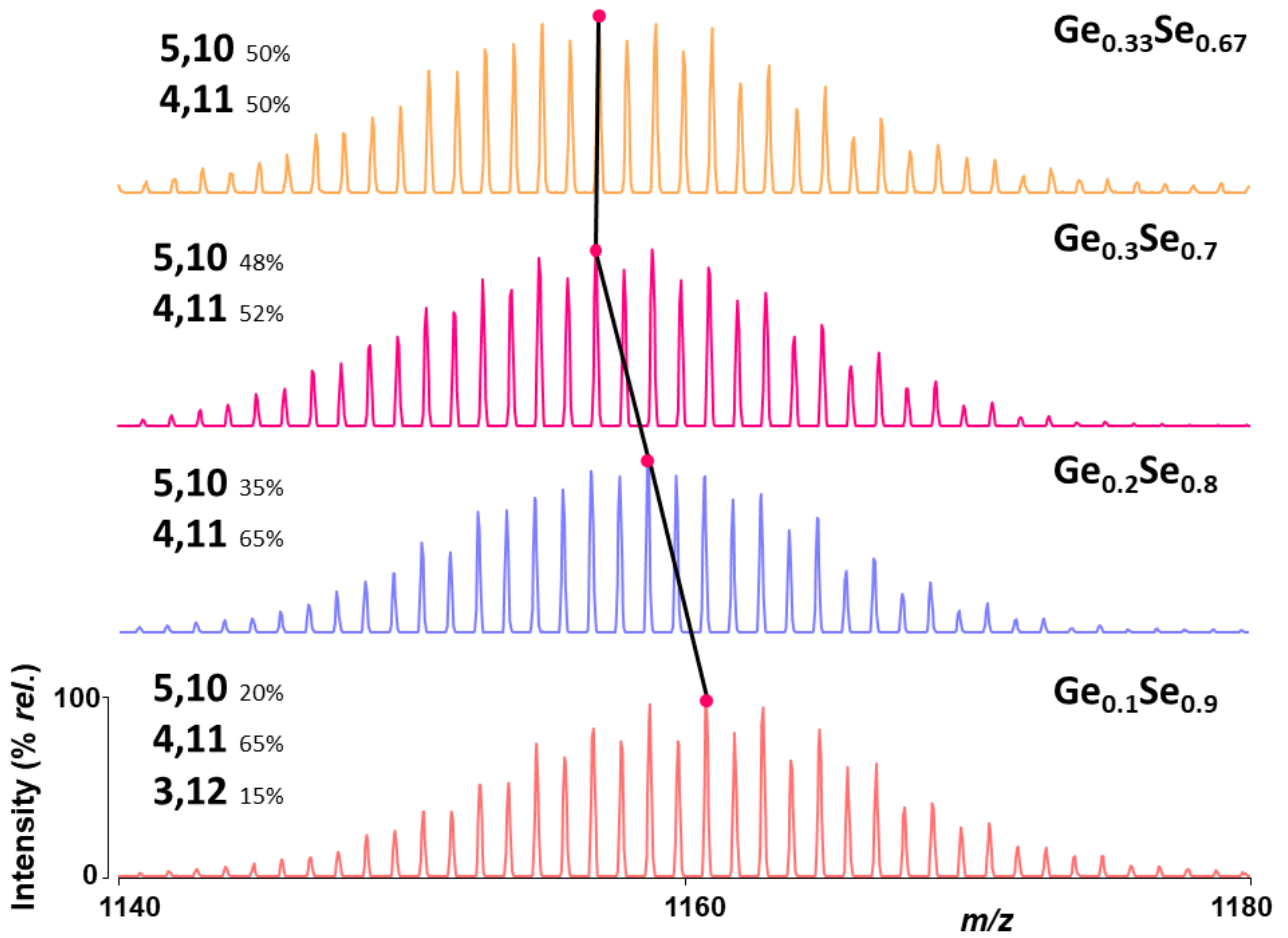
Supplementary Fig. S1: SEM images of a) $\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ and b) $\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67}$ thin films prepared by magnetron sputtering technique.



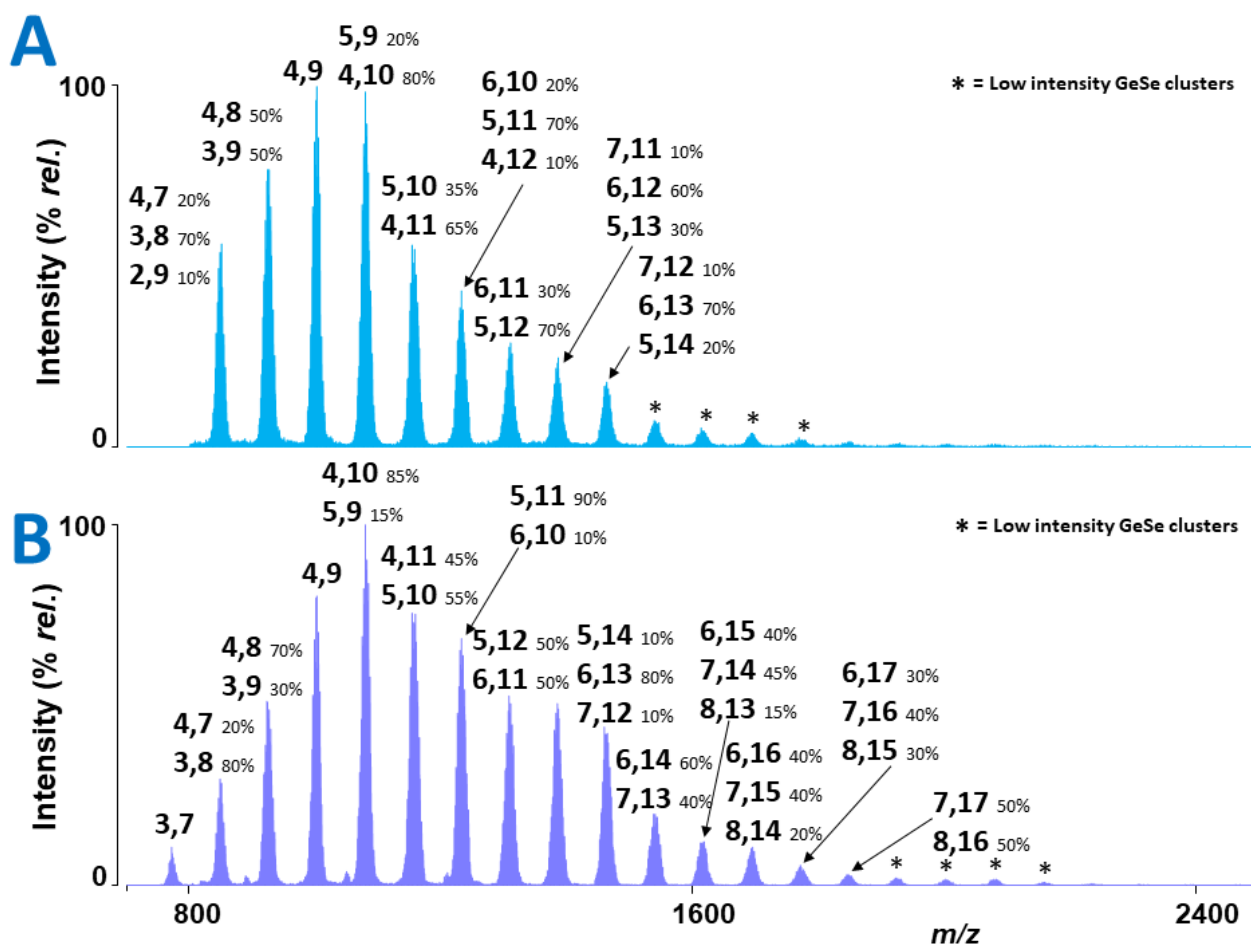
Supplementary Fig. S2: Comparison of experimental and theoretical isotopic envelopes at $m/z \sim 231.8$ obtained from Ge:Se (3:1) mixture at different laser energy. Conditions: positive ion mode, laser energy 130 and 150 a.u.



Supplementary Fig. S3: Mass spectra obtained from Ge:Se (10:1) mixture. Conditions: negative ion mode, laser energy 140 a.u.



Supplementary Fig. S4: Comparison of isotopic envelopes at m/z 1185.70 (± 2 Da) obtained from four bulk glass samples. Conditions: negative ion mode, laser energy 140 a.u.



Supplementary Fig. S5: Comparison of mass spectra obtained from A) $\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67}$, B) $\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67}$ dispersed in parafilm. Conditions: laser energy 140 a.u., negative ion mode. For the sake of clarity, description of few peaks are given. Low intensity species marked with asterisks were not identified due to unstable isotopic patterns and insufficient mass resolution.

Supplementary Table 1: Overview of $\text{Ge}_a\text{Se}_b^{+/-}$ clusters generated by LDI from Ge-Se elemental mixtures. The first and second digit represents the number of Ge and Se atoms in each cluster. The percentage in small fonts indicates the contribution of individual species to the overall peak intensity.

Ge:Se (1:3)		Ge:Se (1:1)		Ge:Se (3:1)		Ge:Se (5:1)		Ge:Se (10:1)	
Positive	Negative	Positive	Negative	Positive	Negative	Positive	Negative	Positive	Negative
0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
0,3	0,3	0,3 40% 1,2 60%	0,3	0,3 40% 1,2 60%	0,3	1,2	0,3	1,2	0,3
0,4	1,3 20% 0,4 80%	0,4	0,4	0,4	0,4	1,3 65% 0,4 35%	4,0 1,3 30% 0,4 70%	4,0 1,3 25% 0,4 75%	4,0 1,3 30% 0,4 70%
0,5		0,5	4,1 50% 3,2 50%				4,1	4,1	4,1 60% 3,2 40%
	1,4		1,4 70% 0,5 30%	1,4 15% 0,5 85%	1,4 80% 0,5 20%	1,4 10% 0,5 90%	1,4 80% 0,5 20%	1,4 25% 0,5 75%	2,3 30% 1,4 70%
	6,0		4,2		6,0		4,2	5,1 35% 4,2 65%	
0,6	1,5 65% 0,6 35%	0,6	1,5 60% 0,6 40%	0,6	1,5	1,5 30% 0,6 70%	1,5	2,4 35% 1,5 30% 0,6 35%	1,5
3,4	6,1		6,1 70% 7,0 30%			5,2	5,2 50% 4,3 50%	5,2 40% 4,3 60%	
	2,5 50% 1,6 50%		4,3			3,4 35% 2,5 65%			
0,7	2,5 50% 1,6 50%	0,7	2,5 60% 1,6 40%	0,7	2,5 40% 1,6 60%		2,5 60% 1,6 40%	1,6 75% 0,7 25%	2,5 40% 1,6 60%
	6,2		6,2					5,3 80% 4,4 20%	

0,8				0,8					
	2,6 25%		2,6 70%		2,6 35%	2,6 10%	2,6 90%	2,6 20%	2,6 40%
	1,7 75%		1,7 30%		1,7 65%	1,7 40%	1,7 10%	1,7 30%	1,7 60%
	6,3					0,8 50%		0,8 50%	
0,9	2,7 25%		2,7 30%	0,9	2,7 35%	2,7 15%	2,7 80%		2,7 40%
	1,8 75%		1,8 70%		1,8 65%	1,8 70%	1,8 20%	1,8	1,8 60%
						0,9 15%		5,5	
	2,8 40%		2,8 30%		2,8 50%	2,8 15%	3,7 10%		2,8 40%
	1,9 60%		1,9 70%		1,9 50%	1,9 85%	2,8 75%	1,9	1,9 60%
							1,9 15%		
					3,8 60%		3,8 60%		3,8 80%
					2,9 40%	2,9	2,9 40%		2,9 20%
					3,9 40%		3,9 70%		3,9 40%
					2,10 60%		2,10 30%		2,10 60%
							4,9 30%		4,9 50%
							3,10 70%		3,10 50%
									4,10 50%
									3,11 50%
									4,11 70%
									3,12 30%
									5,11 70%
									4,12 30%
									5,12 50%
									4,13 50%
The numbers below indicate additional peaks (clusters) which were not identified due to the low intensity and unstable isotopic patterns.									
0	0	0	0	0	0	5	5	23	7

Supplementary Table 2: Overview of Ge_aSe_b^+ clusters generated by LDI from $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glass. The clusters shown in blue are detected when Ge-Se glass powder was dispersed in polymers. The first digit and the second digit in each cluster represents the number of Ge and Se atoms. The percentage in small fonts indicates the contribution of individual species to the overall peak intensity.

$\text{Ge}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$		$\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$		$\text{Ge}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$		$\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67}$	
w/o	w/ dispersion	w/o	w/ dispersion	w/o	w/ dispersion	w/o	w/ dispersion
dispersion in	in parafilm	dispersion in	in parafilm	dispersion in	in parafilm	dispersion in	in parafilm
parafilm		parafilm		parafilm		parafilm	
0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
	1,3 80%		1,3		1,3	1,3	1,3
	0,4 20%						
		4,1		4,1		4,1 60%	
						5,0 40%	
1,4 70%	1,4 70%	1,4	1,4 90%	1,4 80%	1,4	1,4 80%	1,4 70%
0,5 30%	0,5 30%		0,5 10%	0,5 20%		2,3 20%	2,3 30%
		5,1 35%		5,1 60%	5,1 30%	5,1 60%	
		4,2 65%		4,2 40%	4,2 70%	4,2 40%	
	2,4 55%	2,4 25%	2,4 90%	2,4 85%	2,4 10%	2,4	2,4
1,5	1,5 35%	1,5 75%	1,5 10%	1,5 15%	1,5 90%		
	0,6 10%						
		5,2		5,2		5,2 50%	
						6,1 50%	
	3,4 20%	3,4 62%	3,4 50%	3,4 80%	3,4 30%	3,4 70%	3,4 80%
2,5 75%	2,5 50%	2,5 38%	2,5 50%	2,5 20%	2,5 70%	2,5 30%	2,5 20%
1,6 25%	1,6 30%						
		6,2 40%		6,2 75%	6,2		
		5,3 60%		5,3 25%			
	3,5 10%	3,5 15%	3,5 20%	3,5 45%	3,5 60%	3,5 60%	3,5 80%
2,6 60%	2,6 75%	2,6 85%	2,6 80%	2,6 55%	2,6 40%	2,6 40%	2,6 20%
1,7 40%	1,7 15%						

		7,2 30% 6,3 70%		7,2 20% 6,3 80%	7,2 30% 6,3 70%		
2,7 40% 1,8 60%	3,6 20% 2,7 30% 1,8 50%	4,5 6% 3,6 54% 2,7 25% 1,8 15%	3,6 75% 2,7 25%	4,5 15% 3,6 85%	3,6 90% 2,7 10%	3,6	4,5 10% 3,6 90%
3,7 25% 2,8 75%	3,7 60% 2,8 25% 1,9 50%	4,6 15% 3,7 65% 2,8 20%	3,7	4,6 30% 3,7 70%	4,6 60% 3,7 40%	4,6 55% 3,7 45%	4,6 60% 3,7 40%
3,8 70% 2,9 30%	4,7 15% 3,8 70% 2,9 15%	4,7 45% 3,8 55%	4,7 45% 3,8 55%	4,7 65% 3,8 35%	4,7 60% 3,8 40%	4,7 80% 3,8 20%	4,7 75% 3,8 25%
3,9 70% 2,10 30%	3,9 55% 2,10 45%	4,8 20% 3,9 80%	4,8 25% 3,9 75%	5,7 15% 4,8 60% 3,9 25%	4,8 60% 3,9 40%	5,7 30% 4,8 40% 3,9 30%	4,8 70% 3,9 30%
3,10 70% 2,11 30%	4,9 30% 3,10 30% 2,11 40%	5,8 20% 4,9 60% 3,10 20%	5,8 25% 4,9 60% 3,10 15%	5,8 55% 4,9 45%	5,8 25% 4,9 30% 3,10 20%	5,8 40% 4,9 50% 3,10 10%	5,8 50% 4,9 50%
5,9 43% 4,10 30% 3,11 27%	5,9 20% 4,10 50% 3,11 30%	5,9 35% 4,10 65%	5,9 55% 4,10 35% 3,11 10%	5,9 80% 4,10 20%	5,9 60% 4,10 40%	6,8 30% 5,9 40% 4,10 30%	5,9 60% 4,10 40%
5,10 10% 4,11 50% 3,12 40%	5,10 10% 4,11 50% 3,12 40%	5,10 40% 4,11 30% 3,12 30%	5,10 50% 4,11 35% 3,12 15%	6,9 10% 5,10 60% 4,11 30%	5,10 70% 4,11 30%	6,9 20% 5,10 50% 4,11 30%	5,10 90% 4,11 10%
5,11 25% 4,12 45% 3,13 30%	5,11 25% 4,12 45% 3,13 30%	5,11 65% 4,12 25% 3,13 10%	5,11 55% 4,12 25% 3,13 10%	6,10 35% 5,11 45% 4,12 20%	6,10 20% 5,11 60% 4,12 20%	6,10 40% 5,11 50% 4,12 10%	6,10 30% 5,11 50% 4,12 20%
6,11 10% 5,12 40% 4,13 50%	6,11 20%	6,11 40% 5,12 40% 4,13 20%	6,11 40% 5,12 50% 4,13 10%	7,10 25% 6,11 40% 5,12 35%	7,10 25% 6,11 40% 5,12 35%	7,10 10% 6,11 60% 5,12 30%	7,10 10% 6,11 60% 5,12 30%

							9,18 35% 8,19 35% 7,20 10% 10,18 20% 9,19 35% 8,20 35% 7,21 10%
The numbers below indicate additional peaks (clusters) which were not identified due to the low intensity and unstable isotopic patterns.							
1	11	3	23	5	22	8	18

Supplementary Table 3: Overview of Ge_aSe_b^- clusters generated by LDI from $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glass. The clusters shown in blue are detected when Ge-Se glass powder was dispersed in polymers. The first and second digit represents the number of Ge and Se atoms in each cluster. The percentage in small fonts indicates the contribution of individual species to the overall peak intensity.

Ge_{0.1}Se_{0.9}		Ge_{0.2}Se_{0.8}		Ge_{0.3}Se_{0.7}		Ge_{0.33}Se_{0.67}	
w/o	w/ dispersion	w/o	w/ dispersion	w/o	w/ dispersion	w/o	w/ dispersion
dispersion in	in parafilm	dispersion in	in parafilm	dispersion in	in parafilm	dispersion in	in parafilm
parafilm		parafilm		parafilm		parafilm	
0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3 70%	0,3 75%	0,3 35%
					1,2 30%	1,2 25%	1,2 65%
			4,0		4,0		
1,3 48%	1,3 60%	1,3 90%	1,3 35%	1,3	1,3	1,3	1,3
0,4 52%	0,4 40%	0,4 10%	0,4 65%				
	4,1	4,1 40%	4,1 70%	4,1	4,1 65%		
		3,2 60%	3,2 30%		3,2 35%		
1,4		2,3 85%	2,3 35%	2,3 35%	2,3 50%	2,3 20%	2,3 33%
	1,4 85%	1,4 15%	1,4 65%	1,4 65%	1,4 50%	1,4 80%	1,4 67%
	0,5 15%						
			5,1 50%	5,1 50%	5,1 70%		
			4,2 50%	4,2 50%	4,2 30%		
	4,2						
2,4 40%	2,4 25%	2,4 40%	2,4 65%	2,4 70%	2,4 65%	2,4 70%	2,4 70%
1,5 60%	1,5 75%	1,5 60%	1,5 35%	1,5 30%	1,5 35%	1,5 30%	1,5 30%
	7,0	7,0					
	5,2		5,2 65%	5,2 70%	5,2		
			4,3 35%	4,3 30%			
				3,4 20%			3,4 15%
2,5 90%	2,5 80%	2,5	2,5	2,5 80%	2,5	2,5	2,5 85%

1,6 10%	1,6 20%						
	8,0						
	5,3		5,3		6,2 30%		
					5,3 70%		
2,6	2,6	2,6	3,5 25%	3,5 15%		3,5 15%	
			2,6 75%	2,6 85%	2,6 75%	2,6 85%	2,6
	8,1				1,7 25%		
	6,3						
	5,4						
2,7	2,7	2,7	3,6 25%	3,6 30%	3,6 25%	3,6 30%	3,6 15%
			2,7 75%	2,7 70%	2,7 75%	2,7 70%	2,7 85%
	9,1						
	6,4						
3,7 40%	3,7 40%	3,7 85%	3,7 85%	3,7 90%	3,7 85%	3,7	3,7
2,8 60%	2,8 60%	2,8 15%	2,8 15%	2,8 10%	2,8 15%		
	4,7 20%			4,7 30%	4,7 40%	4,7 20%	4,7 20%
3,8 85%	3,8 80%	3,8	3,8	3,8 70%	3,8 60%	3,8 70%	3,8 80%
2,9 15%						2,9 10%	
	4,8 20%	4,8 50%	4,8 50%	4,8 65%	4,8 65%	4,8 50%	4,8 85%
3,9 70%	3,9 80%	3,9 50%	3,9 50%	3,9 35%	3,9 35%	3,9 50%	3,9 15%
				5,8 20%	5,8 20%		5,8 20%
4,9 65%	4,9	4,9	4,9	4,9 80%	4,9 80%	4,9	4,9 80%
3,10 35%	55%						
	3,10 45%			5,9 20%		5,9 20%	5,9
4,10 85%		4,10	4,10	4,10 80%	4,10	4,10 80%	20%
3,11 15%	4,10 70%						4,10 80%
	3,11 30%			6,9 10%			
		5,10 30%	5,10 50%	5,10 20%	5,10 50%	5,10 35%	
4,11 85%		4,11 70%	4,11 50%	4,11 70%	4,11 50%	4,11 65%	5,10 55%
3,12 15%	4,11						4,11 45%
				6,10 10%		6,10 20%	
5,11 55%		5,11 70%	5,11 70%	5,11 90%	5,11	5,11 70%	6,10 10%
4,12 45%	5,11 50%	4,12 30%	4,12 30%			4,12 10%	5,11 90%
	4,12 50%						

5,12 65%	6,11 20%	6,11 20%	6,11 30%	6,11 35%	6,11 50%	6,11 30%	
4,13 35%	5,12 40%	5,12 40%	5,12 50%	5,12 65%	5,12 50%	5,12 70%	6,11 50%
	4,13 40%	4,13 40%	4,13 20%				5,12 50%
					7,11 20%	7,11 10%	
6,12 20%		6,12 50%	6,12 50%	6,12 90%	6,12 60%	6,12 60%	
5,13 60%	6,12 30%	5,13 30%	5,13 40%	5,13 10%	5,13 20%	5,13 30%	6,12 90%
4,14 20%	5,13 40%	4,14 20%	4,14 10%				5,13 10%
	4,14 30%						
				7,12 10%	7,12 20%	7,12 10%	
6,13 40%		6,13 50%	6,13 70%	6,13 65%	6,13 50%	6,13 70%	7,12 10%
5,14 60%	6,13 50%	5,14 40%	5,14 30%	5,14 25%	5,14 30%	5,14 20%	6,13 80%
	5,14 50%	4,15 10%					5,14 10%
		7,13 10%		7,13 35%	7,13 40%	7,13 10%	
6,14 50%		6,14 70%	6,14 60%	6,14 55%	6,14 30%	6,14 70%	7,13 40%
5,15 30%	6,14 45%	5,15 20%	5,15 40%	5,15 10%	5,15 30%	5,15 20%	6,14 60%
4,16 20%	5,15 55%						
		8,13 10%		8,13 10%		8,13 20%	
7,14 45%		7,14 40%	7,14 40%	7,14 60%	7,14 60%	7,14 50%	8,13 15%
6,15 40%		6,15 50%	6,15 30%	6,15 30%	6,15 30%	6,15 30%	7,14 45%
5,16 15%	6,15 80%		5,16 30%		5,16 10%		6,15 40%
	5,16 20%						
				8,14 10%	8,14 15%	8,14 20%	
				7,15 60%	7,15 50%	7,15 50%	8,14 20%
	7,15 30%		7,15 40%	6,16 30%	6,16 35%	6,16 30%	7,15 40%
	6,16 70%		6,16 60%				6,16 40%
			7,16 40%				8,15 30%
			6,17 60%				7,16 40%
							6,17 30%
							8,16 50%
							7,17 50%

The numbers below indicate additional peaks (clusters) which were not identified due to the low intensity and unstable isotopic patterns.

3	6	6	6	5	8	2	4
---	---	---	---	---	---	---	---