**Supplementary material**

**For**

Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Ge*x*Se*1-x* Chalcogenide Glasses, Their Thin Films, and Ge:Se Mixtures

Ravi Mawale1, Tomáš Halenkovič1,2, Marek Bouška1, Jan Gutwirth1, Virginie Nazabal1,2, Viktor Takáts3, Attila Csík3, Josef Havel4, Lubomír Prokeš4,5,6, Petr Němec1\*

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

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

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

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

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

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

*Address reprint request to:*

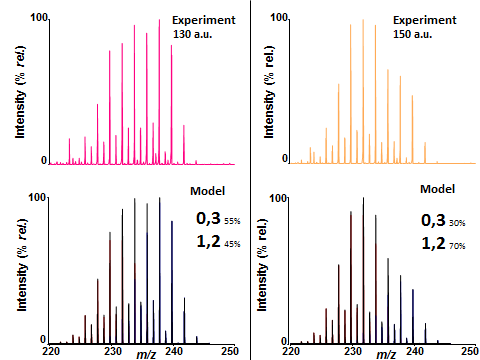
***\** Author to whom correspondence should be addressed.** Email: [petr.nemec@upce.cz](mailto:petr.nemec@upce.cz),

*University of Pardubice, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic*

Phone: +420466038502

**C:\Users\rama1257\Dropbox\Postdoc\1. Ge-Se\Figures\Figures.tiff\S1.tif**

**Supplementary Fig. S1:** SEM images of a) Ge0.2Se0.8 and b) Ge0.33Se0.67 thin films prepared by magnetron sputtering technique.

****

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

**C:\Users\rama1257\Dropbox\Postdoc\1. Ge-Se\Figures\Figures.tiff\S3.tif**

**Supplementary Fig. S****3:** Mass spectra obtained from Ge:Se (10:1) mixture. Conditions: negative ion mode, laser energy 140 a.u.

**C:\Users\rama1257\Dropbox\Postdoc\1. Ge-Se\Figures\Figures.tiff\S4.tif**

**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.

**C:\Users\rama1257\Dropbox\Postdoc\1. Ge-Se\Figures\Figures.tiff\S5.tif**

**Supplementary Fig. S5:** Comparison of mass spectra obtained from A) Ge0.33Se0.67, B) Ge0.33Se0.67 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 Ge*a*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  0,3  0,4  0,5  0,6  3,4  0,7  0,8  0,9 | 0,2  0,3  1,3 20%  0,4 80%  1,4  6,0  1,5 65%  0,6 35%  6,1  2,5 50%  1,650%  6,2  2,6 25%  1,7 75%  6,3  2,7 25%  1,8 75%  2,8 40%  1,9 60% | 0,2  0,3 40%  1,2 60%  0,4  0,5  0,6  0,7 | 0,2  0,3  0,4  4,1 50%  3,2 50%  1,4 70%  0,530%  4,2  1,5 60%  0,6 40%  6,1 70%  7,0 30%  4,3  2,5 60%  1,640%  6,2  2,6 70%  1,730%  2,7 30%  1,870%  2,8 30%  1,970% | 0,2  0,3 40%  1,2 60%  0,4  1,4 15%  0,5 85%  0,6  0,7  0,8  0,9 | 0,2  0,3  0,4  1,4 80%  0,5 20%  6,0  1,5  2,5 40%  1,6 60%  2,6 35%  1,7 65%  2,7 35%  1,8 65%  2,8 50%  1,9 50%  3,8 60%  2,9 40%  3,9 40%  2,10 60% | 0,2  1,2  1,3 65%  0,4 35%  1,4 10%  0,5 90%  1,5 30%  0,6 70%  5,2  3,4 35%  2,5 65%  2,6 10%  1,7 40%  0,8 50%  2,7 15%  1,8 70%  0,9 15%  2,8 15%  1,9 85%  2,9 | 0,2  0,3  4,0  1,3 30%  0,4 70%  4,1  1,4 80%  0,5 20%  4,2  1,5  5,2 50%  4,3 50%  2,5 60%  1,6 40%  2,6 90%  1,7 10%  2,7 80%  1,8 20%  3,7 10%  2,8 75%  1,9 15%  3,8 60%  2,9 40%  3,9 70%  2,10 30%  4,9 30%  3,10 70% | 0,2  1,2  4,0  1,3 25%  0,4 75%  4,1  1,4 25%  0,5 75%  5,1 35%  4,2 65%  2,4 35%  1,5 30%  0,6 35%  5,2 40 %  4,3 60%  1,6 75%  0,7 25%  5,3 80%  4,4 20%  2,6 20%  1,7 30%  0,8 50%  1,8  5,5  1,9 | 0,2  0,3  4,0  1,3 30%  0,4 70%  4,1 60%  3,2 40%  2,3 30%  1,4 70%  1,5  2,5 40%  1,6 60%  2,6 40%  1,7 60%  2,7 40%  1,8 60%  2,8 40%  1,9 60%  3,8 80%  2,9 20%  3,9 40%  2,10 60%  4,9 50%  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*a*Se*b*+ clusters generated by LDI from Ge*x*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.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Ge0.1Se0.9** | | **Ge0.2Se0.8** | | **Ge0.3Se0.7** | | **Ge0.33Se0.67** | |
| w/o dispersion in parafilm | w/ dispersion in parafilm | w/o dispersion in parafilm | w/ dispersion in parafilm | w/o dispersion in parafilm | w/ dispersion in parafilm | w/o dispersion in parafilm | w/ dispersion in parafilm |
| 0,2  1,2  1,4 70%  0,530%  1,5  2,5 75%  1,625%  2,6 60%  1,7 40%  2,7 40%  1,8 60%  3,7 25%  2,8 75%  3,8 70%  2,9 30%  3,9 70%  2,10 30%  3,10 70%  2,11 30%  5,9 43%  4,10 30%  3,11 27%  5,10 10%  4,11 50%  3,12 40%  5,11 25%  4,12 45%  3,13 30%  6,11 10%  5,12 40%  4,13 50%  6,12 20%  5,13 40%  4,14 40%  6,13 30%  5,14 40%  4,15 30%  6,14 50%  5,15 30%  4,16 20%  6,15 60%  5,16 40%  7,15 20%  6,16 70%  5,17 10%  7,16 50%  6,17 50% | 0,2  1,2  1,3 80%  0,4 20%  1,4 70%  0,530%  2,4 55%  1,5 35%  0,6 10%  3,4 20%  2,5 50%  1,630%  3,5 10%  2,6 75%  1,7 15%  3,6 20%  2,7 30%  1,8 50%  3,7 60%  2,8 25%  1,9 50%  4,7 15%  3,8 70%  2,9 15%  3,9 55%  2,10 45%  4,9 30%  3,10 30%  2,11 40%  5,9 20%  4,10 50%  3,11 30%  5,10 10%  4,11 50%  3,12 40%  5,11 25%  4,12 45%  3,13 30%  6,11 20%  5,12 20%  4,13 60%  6,12 15%  5,13 35%  4,14 50%  6,13 25%  5,14 45%  4,15 30%  6,14 55%  5,15 25%  4,16 20%  6,15 30%  5,16 50%  4,17 10%  3,18 10%  7,15 25%  6,16 30%  5,17 35%  7,16 40%  6,17 40%  5,18 20% | 0,2  1,2  4,1  1,4  5,1 35%  4,2 65%  2,4 25%  1,5 75%  5,2  3,4 62%  2,5 38%  6,2 40%  5,3 60%  3,5 15%  2,6 85%  7,2 30%  6,3 70%  4,5 6%  3,6 54%  2,7 25%  1,8 15%  4,6 15%  3,7 65%  2,8 20%  4,7 45%  3,8 55%  4,8 20%  3,9 80%  5,8 20%  4,9 60%  3,10 20%  5,9 35%  4,10 65%  5,10 40%  4,11 30%  3,12 30%  5,11 65%  4,12 25%  3,13 10%  6,11 40%  5,12 40%  4,13 20%  6,12 50%  5,13 40%  4,14 10%  6,13 50%  5,14 40%  4,15 10%  7,13 30%  6,14 40%  5,15 30%  7,14 40%  6,15 40%  5,16 20%  7,15 50%  6,16 35%  5,17 15% | 0,2  1,2  1,3  1,4 90%  0,5 10%  2,4 90%  1,5 10%  3,4 50%  2,5 50%  3,5 20%  2,6 80%  3,6 75%  2,7 25%  3,7  4,7 45%  3,8 55%  4,8 25%  3,9 75%  5,8 25%  4,9 60%  3,10 15%  5,9 55%  4,10 35%  3,11 10%  5,10 50%  4,11 35%  3,12 15%  6,10 10%  5,11 55%  4,12 25%  3,13 10%  6,11 40%  5,12 50%  4,13 10%  6,12 45%  5,13 45%  4,14 10%  6,13 60%  5,14 30%  4,15 10%  7,13 30%  6,14 40%  5,15 30%  7,14 40%  6,15 40%  5,16 20%  7,15 50%  6,16 35%  5,17 15%  8,15 25%  7,16 30%  6,17 45%  8,16 25%  7,17 30%  6,18 45%  8,17 40%  7,18 40%  6,19 20% | 0,2  1,2  4,1  1,4 80%  0,5 20%  5,1 60%  4,2 40%  2,4 85%  1,5 15%  5,2  3,4 80%  2,5 20%  6,2 75%  5,3 25%  3,5 45%  2,6 55%  7,2 20%  6,3 80%  4,5 15%  3,6 85%  4,6 30%  3,7 70%  4,7 65%  3,8 35%  5,7 15%  4,8 60%  3,9 25%  5,8 55%  4,9 45%  5,9 80%  4,10 20%  6,9 10%  5,10 60%  4,11 30%  6,10 35%  5,11 45%  4,12 20%  7,10 25%  6,11 40%  5,12 35%  7,11 20%  6,12 60%  5,13 20%  7,12 30%  6,13 45%  5,14 25%  7,13 50%  6,14 40%  5,15 10%  8,13 10%  7,14 40%  6,15 50%  8,14 30%  7,15 30%  6,16 40% | 0,2  1,2  1,3  1,4  5,1 30%  4,2 70%  2,4 10%  1,5 90%  3,4 30%  2,5 70%  6,2  3,5 60%  2,6 40%  7,2 30%  6,3 70%  3,6 90%  2,7 10%  4,6 60%  3,7 40%  4,7 60%  3,8 40%  4,8 60%  3,9 40%  6,7 25%  5,8 25%  4,9 30%  3,10 20%  5,9 60%  4,10 40%  5,10 70%  4,11 30%  6,10 20%  5,11 60%  4,12 20%  7,10 25%  6,11 40%  5,12 35%  7,11 20%  6,12 40%  5,13 40%  7,12 20%  6,13 50%  5,14 30%  7,13 30%  6,14 45%  5,15 25%  7,14 45%  6,15 45%  5,16 10%  8,14 20%  7,15 40%  6,16 40%  8,15 35%  7,16 40%  6,17 25% | 0,2  1,2  1,3  4,1 60%  5,0 40%  1,4 80%  2,3 20%  5,1 60%  4,2 40%  2,4  5,2 50%  6,1 50%  3,4 70%  2,5 30%  3,5 60%  2,6 40%  3,6  4,6 55%  3,7 45%  4,7 80%  3,8 20%  5,7 30%  4,8 40%  3,9 30%  5,8 40%  4,9 50%  3,10 10%  6,8 30%  5,9 40%  4,10 30%  6,9 20%  5,10 50%  4,11 30%  6,10 40%  5,11 50%  4,12 10%  7,10 10%  6,11 60%  5,12 30%  7,11 10%  6,12 60%  5,13 30%  7,12 30%  6,13 40%  5,14 30%  7,13 50%  6,14 40%  5,15 10%  8,13 20%  7,14 40%  6,15 20%  5,16 20%  8,14 20%  7,15 40%  6,16 40% | 0,2  1,2  1,3  1,4 70%  2,3 30%  2,4  3,4 80%  2,5 20%  3,5 80%  2,6 20%  4,5 10%  3,6 90%  4,6 60%  3,7 40%  4,7 75%  3,8 25%  4,8 70%  3,9 30%  5,8 50%  4,9 50%  5,9 60%  4,10 40%  5,10 90%  4,11 10%  6,10 30%  5,11 50%  4,12 20%  7,10 10%  6,11 60%  5,12 30%  7,11 20%  6,12 60%  5,13 20%  7,12 30%  6,13 40%  5,14 30%  7,13 50%  6,14 40%  5,15 10%  8,13 20%  7,14 40%  6,15 30%  5,16 10%  8,14 20%  7,15 40%  6,16 40%  9,14 30%  8,15 25%  7,16 35%  6,17 10%  9,15 50%  8,16 25%  7,17 25%  9,16 20%  8,17 30%  7,18 50%  10,16 10%  9,17 50%  8,18 30%  7,19 10%  10,17 20%  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*a*Se*b*- clusters generated by LDI from Ge*x*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.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Ge0.1Se0.9** | | **Ge0.2Se0.8** | | **Ge0.3Se0.7** | | **Ge0.33Se0.67** | |
| w/o dispersion in parafilm | w/ dispersion in parafilm | w/o dispersion in parafilm | w/ dispersion in parafilm | w/o dispersion in parafilm | w/ dispersion in parafilm | w/o dispersion in parafilm | w/ dispersion in parafilm |
| 0,2  0,3  1,3 48%  0,4 52%  1,4  2,4 40%  1,5 60%  2,5 90%  1,610%  2,6  2,7  3,7 40%  2,8 60%  3,8 85%  2,9 15%  3,9 70%  4,9 65%  3,10 35%  4,10 85%  3,11 15%  4,11 85%  3,12 15%  5,11 55%  4,12 45%  5,12 65%  4,13 35%  6,12 20%  5,13 60%  4,14 20%  6,13 40%  5,14 60%  6,14 50%  5,15 30%  4,16 20%  7,14 45%  6,15 40%  5,16 15% | 0,2  0,3  1,3 60%  0,4 40%  4,1  1,4 85%  0,5 15%  4,2  2,4 25%  1,5 75%  7,0  5,2  2,5 80%  1,620%  8,0  5,3  2,6  8,1  6,3  5,4  2,7  9,1  6,4  3,7 40%  2,8 60%  4,7 20%  3,8 80%  4,8 20%  3,9 80%  4,9 55%  3,10 45%  4,10 70%  3,11 30%  4,11  5,11 50%  4,12 50%  6,11 20%  5,12 40%  4,13 40%  6,12 30%  5,13 40%  4,14 30%  6,13 50%  5,14 50%  6,14 45%  5,15 55%  6,15 80%  5,16 20%  7,15 30%  6,16 70% | 0,2  0,3  1,3 90%  0,4 10%  4,1 40%  3,2 60%  2,3 85%  1,4 15%  2,4 40%  1,5 60%  7,0  2,5  2,6  2,7  3,7 85%  2,8 15%  3,8  4,8 50%  3,9 50%  4,9  4,10  5,10 30%  4,11 70%  5,11 70%  4,12 30%  6,11 20%  5,12 40%  4,13 40%  6,12 50%  5,13 30%  4,14 20%  6,13 50%  5,14 40%  4,15 10%  7,13 10%  6,14 70%  5,15 20%  8,13 10%  7,14 40%  6,15 50% | 0,2  0,3  4,0  1,3 35%  0,4 65%  4,1 70%  3,2 30%  2,3 35%  1,4 65%  5,1 50%  4,2 50%  2,4 65%  1,5 35%  5,2 65%  4,3 35%  2,5  5,3  3,5 25%  2,6 75%  3,6 25%  2,7 75%  3,7 85%  2,8 15%  3,8  4,8 50%  3,9 50%  4,9  4,10  5,10 50%  4,11 50%  5,11 70%  4,12 30%  6,11 30%  5,12 50%  4,13 20%  6,12 50%  5,13 40%  4,14 10%  6,13 70%  5,14 30%  6,14 60%  5,15 40%  7,14 40%  6,15 30%  5,16 30%  7,15 40%  6,16 60%  7,16 40%  6,17 60% | 0,2  0,3  1,3  4,1  2,3 35%  1,4 65%  5,1 50%  4,2 50%  2,4 70%  1,5 30%  5,2 70%  4,3 30%  3,4 20%  2,5 80%  3,5 15%  2,6 85%  3,6 30%  2,7 70%  3,7 90%  2,8 10%  4,7 30%  3,8 70%  4,8 65%  3,9 35%  5,8 20%  4,9 80%  5,9 20%  4,10 80%  6,9 10%  5,10 20%  4,11 70%  6,10 10%  5,11 90%  6,11 35%  5,12 65%  6,12 90%  5,13 10%  7,12 10%  6,13 65%  5,14 25%  7,13 35%  6,14 55%  5,15 10%  8,13 10%  7,14 60%  6,15 30%  8,14 10%  7,15 60%  6,16 30% | 0,2  0,3 70%  1,2 30%  4,0  1,3  4,1 65%  3,2 35%  2,3 50%  1,4 50%  5,1 70%  4,2 30%  2,4 65%  1,5 35%  5,2  2,5  6,2 30%  5,3 70%  2,6 75%  1,7 25%  3,6 25%  2,7 75%  3,7 85%  2,8 15%  4,7 40%  3,8 60%  4,8 65%  3,9 35%  5,8 20%  4,9 80%  4,10  5,10 50%  4,11 50%  5,11  6,11 50%  5,12 50%  7,11 20%  6,12 60%  5,13 20%  7,12 20%  6,13 50%  5,14 30%  7,13 40%  6,14 30%  5,15 30%  7,14 60%  6,15 30%  5,16 10%  8,14 15%  7,15 50%  6,16 35% | 0,2  0,3 75%  1,2 25%  1,3  2,3 20%  1,4 80%  2,4 70%  1,5 30%  2,5  3,5 15%  2,6 85%  3,6 30%  2,7 70%  3,7  4,7 20%  3,8 70%  2,9 10%  4,8 50%  3,9 50%  4,9  5,9 20%  4,10 80%  5,10 35%  4,11 65%  6,10 20%  5,11 70%  4,12 10%  6,11 30%  5,12 70%  7,11 10%  6,12 60%  5,13 30%  7,12 10%  6,13 70%  5,14 20%  7,13 10%  6,14 70%  5,15 20%  8,13 20%  7,14 50%  6,15 30%  8,14 20%  7,15 50%  6,16 30% | 0,2  0,3 35%  1,2 65%  1,3  2,3 33%  1,4 67%  2,4 70%  1,5 30%  3,4 15%  2,5 85%  2,6  3,6 15%  2,7 85%  3,7  4,7 20%  3,8 80%  4,8 85%  3,9 15%  5,8 20%  4,9 80%  5,9 20%  4,10 80%  5,10 55%  4,11 45%  6,10 10%  5,11 90%  6,11 50%  5,12 50%  6,12 90%  5,13 10%  7,12 10%  6,13 80%  5,14 10%  7,13 40%  6,14 60%  8,13 15%  7,14 45%  6,15 40%  8,14 20%  7,15 40%  6,16 40%  8,15 30%  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 |