

2.2.2 Die kovalente Bindung

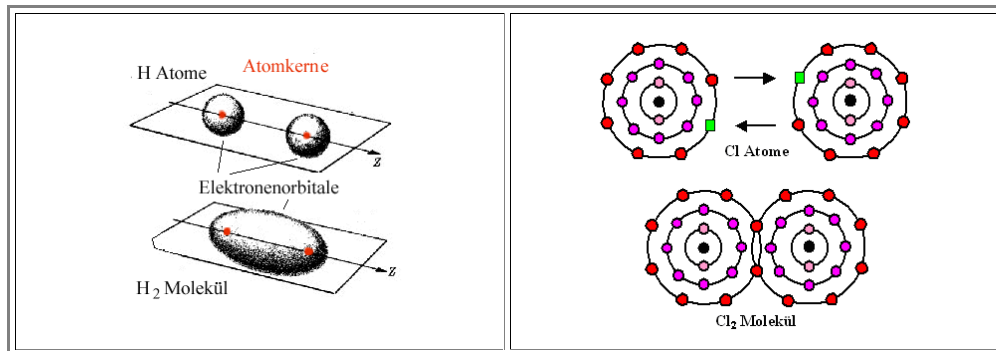
Grundlagen

Kovalente Bindungen in Reinkultur liegen vor, wenn zwei Atome, die beide *zu wenig* Elektronen haben, den Mangel teilen und sich verbinden. Beispiele sind ...

- ... die **Halogenide** in Gasform: **F₂**, **Cl₂**, **Br₂**, usw.
- ... viele typischen **Gas**: **O₂**, **N₂**, **NH₃** (Ammoniak), **CO₂**, usw.
- ... **Festkörper** wie z.B. **Si**, **Ge**, **C** (in der Form des Diamanten), **GaAs** (Galliumarsenid) und andere.

Das Grundprinzip ist immer dasselbe: Die Atome *teilen sich den Mangel*; dabei geht es ihnen *energetisch* viel besser, als wenn jedes seinen Elektronenmangel alleine bewältigen muß.

- Als Beispiele schauen wir uns das Wasserstoff- und Chlormolekül an, danach typische **Halbleiter**:

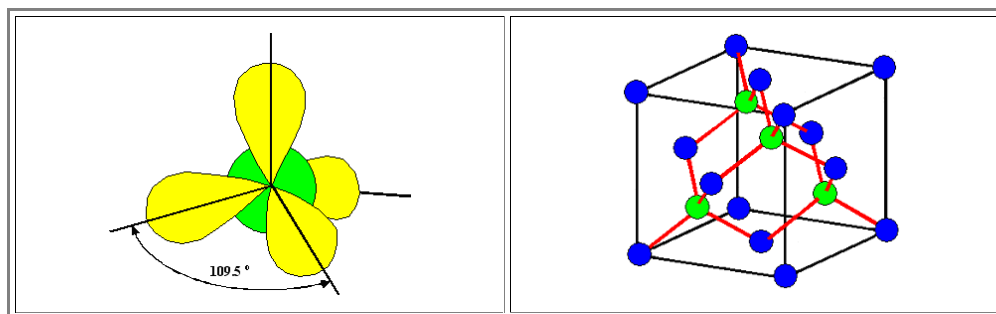


Wie auch immer das im obigen Bild im Detail abläuft – erkennbar ist, daß die Bindung *zunächst* ungerichtet ist. Nach dem Zusammengehen mit *einem* Partner ist aber keine Lust für weitere Bindungen mehr vorhanden (oder korrekt gesagt: es gibt keine **freien Valenzen** mehr).

- Wir beschreiben deshalb die Bindung mit der richtigen Anzahl von "Bindungsarmen". Zahl Bindungsarme = Zahl freier Valenzen.
- Wir können mit nur *einem* Bindungsarm, d. h. wenn dem prospektiven Partner zu seinem Glück nur ein Elektron fehlt, ganz klar *keine* Kristalle bekommen – das hatten wir schon.

Den für uns spannenden Elementen **Si**, **Ge**, **Ga**, **As**, **N**, **P** (nicht zu vergessen: **C**) fehlen aber **4** (bzw. 3 oder 5) Elektronen, und deswegen bieten sie geeigneten Partnern auch **4** (bzw. 5 oder 3) Elektronen zum Teilen an.

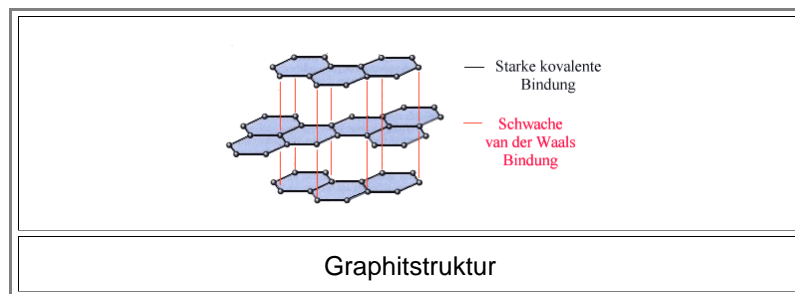
- Sobald ein geeigneter Partner in der Nähe ist – von der eigenen Art oder auch ein sonst passender (aber nicht jeder!) –, reorganisieren sie ihre Elektronenschar so, daß **4** Elektronen sich bevorzugt in den **4 Tetraederrichtungen** anordnen und sich in den unten gezeigten Keulen aufhalten, die den schönen Namen **sp³-Hybridorbitale** tragen.



- Mit diesen Keulen haben wir vier klar definierte Bindungsarme. Was passiert, wenn sich jetzt viele der Atome zusammenschließen, hatten wir auch schon; es ist oben nochmals gezeigt. Falls alle Atome von derselben Sorte sind, hätten wir **Diamant** (=Kohlenstoff **C**), Silizium (**Si**) Germanium (**Ge**) usw.; die Kristallstruktur heißt in allen Fällen **Diamantstruktur**. Mit zwei Atomsorten wird es die **Zinkblendestruktur**, und die betrifft (neben dem namensgebenden **ZnS**) insbesondere **GaAs**, **GaN**, **InP**, **GaP**, ... – alle ziemlich wichtig für die **ET&IT**.
- Für das Bindungspotential sind jetzt nicht nur alle *vier* Parameter unbekannt, diese Parameter sind auch noch *richtungsabhängig*. Soweit es uns hier betrifft können wir für weiterführende Rechnungen also nur konstatieren: **Forget it!**

Was können wir noch über Eigenschaften der kovalenten Bindung lernen?

- Sie kann in mehreren Arten vorkommen. Das müssen wir zwangsweise annehmen, denn reiner Kohlenstoff (**C**) liegt in der Regel ja nicht als **Diamant** vor, sondern als **Graphit**. Das sieht so aus:



- Jedes Kohlenstoffatom hat nur **drei** koplanare Bindungsarme, kann also nur hexagonale Schichten bilden, wie schon mal **prinzipiell gezeigt**. Eigentlich kann man damit gar keinen dreidimensionalen Kristall bilden, aber die Schichten halten passend übereinandergelegt auch noch **ein bißchen** zusammen - über die sogenannten **sekundären Bindungen**.

Jetzt haben wir eine Menge Fragen (und Antworten):

- Warum macht der Kohlenstoff (und andere Atome) sowas? Einfach: Weil es prinzipiell möglich ist.
- Warum macht Kohlenstoff aber viel lieber Graphit als Diamant? Weil die **Energieabsenkung** für einen Haufen Kohlenstoffatome bei der Bildung von Graphit größer ist als bei der Bildung von Diamant.
- Warum wandeln sich dann die (bei hohem Druck und Temperatur) irgendwie entstandenen Diamanten nicht spontan in Graphit um? Weil man erst Energie hineinstecken muß, damit man den durch die Umwandlung entstehenden Energiegewinn realisieren kann. (Wie im richtigen Leben! Wir (oder ein Stück Holz) verbrennen auch nicht spontan, obwohl das energetisch günstig wäre. Man müßte uns schon "anzünden" = Energie zuführen.)
- Gibt es **Si** usw. auch in Graphitform? Nein. Ist zwar prinzipiell möglich, aber energetisch so ungünstig, daß es nie passiert.

Wir erkennen: Mit kovalenten Bindungen kann man einiges veranstalten (z.B. Kohlenstoffketten und damit Sie, verehrte Leserin / Leser). Trotz der ungeheuren möglichen Vielfalt kann man aber ein paar allgemeine Schlüsse ziehen:

- Kovalent gebundene Kristalle sind typischerweise **Isolatoren** - zumindest bei sehr tiefen Temperaturen. Denn sie haben erst mal **keine** freien Elektronen.
- Halbleiter sind aber auch kovalent gebunden, müssen aber ja wohl ein paar freie Elektronen haben. Ja - aber nur bei Temperaturen, die hoch genug sind, um per thermischer Energie $k_B T$ (oder Lichtenergie $h\nu$) einige wenige Elektronen aus ihren Bindungen zu reißen!
- Kovalent gebundene Kristalle sind durchsichtig für Licht mit einer Energie $h\nu$, die kleiner ist, als die Energie, die benötigt wird, um Elektronen aus Bindungen zu reißen. So ist es! Diamanten sind durchsichtig für sichtbares Licht, **Si** ist durchsichtig bis zum nahen **IR**.
- Kovalente Bindungen sind stark – Schmelzpunkte sind eher hoch, E-Module sind eher hoch, die Bindung bricht nicht so schnell, usw.

So weit, so gut. Langsam wird aber klar, daß wir, um Halbleiter zu verstehen, doch noch etwas genauer auf die Elektronen in ihren Orbitalen schauen müssen – wir brauchen etwas **Quantentheorie!**

Hier die Aufgaben:

Fragebogen
Einfache Fragen zu 2.2.2