

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СУЛЬФИДОВ *d*-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. Х. ОГАНЕСЯН

Сульфиды *d*-переходных металлов составляют интересный класс неорганических соединений. Исследование физико-химических свойств этих сульфидов представляет существенный интерес для техники высоко-температурных полупроводников.

Проведено исследование электрофизических свойств сульфидов TiS , Ti_2S_3 , ZrS_2 , Nb_2S_3 , TaS_2 , Cr_2S_3 , MoS_2 , FeS . Полученные результаты обсуждены на основе представления о стабильных электронных конфигурациях *d*-переходных металлов типа d^1 , d^5 и d^{10} . Определены условия возникновения металлических и полупроводниковых свойств этих сульфидов.

Среди полупроводников большую группу составляют соединения, в которые в качестве основных компонентов входят кислород, сера, селен и теллур, с электронной конфигурацией s^2p^4 .

Исследование электрофизических свойств сульфидов *d*-переходных металлов представляет существенный интерес в связи с поисками среди халькогенидов соединений с полупроводниковыми свойствами.

Переходные металлы образуют с серой большое число сульфидных фаз, имеющих составы Me_2S , MeS , Me_3S_4 , Me_2S_3 , MeS_2 и MeS_3 . Многие из них обладают довольно широкими областями гомогенности и существуют в нескольких кристаллических модификациях.

Для моносульфидов MeS *d*-переходных металлов характерна структура типа $NiAs$, за исключением моносульфидов циркония ZrS и гафния HfS , имеющих структуру типа $NaCl$, родственную структурному типу $NiAs$ [1]. Низшие сульфиды, содержащие менее 50 ат% серы, имеют сильно или частично искаженную структуру типа $NiAs$ с расположением дополнительных атомов металла в тригональной призме, что приводит к структурному типу WC [2].

Условием появления структуры $NiAs$ ($Ni-3d^84S^2$, $As-3S^23P^3$) в зависимости от ситуации является либо наличие у атома металла числа валентных электронов, достаточного для заполнения внешней *p*-оболочки атома неметалла до конфигурации s^2p^6 , либо потеря части электронов атома неметалла с образованием стабильных конфигураций других типов, например, по схеме: $s^2p^3 \rightarrow sp^4 \rightarrow sp^3 + e$ [3]*.

Однако электронные конфигурации обоих типов в подрешетке атома неметалла s^2p^6 и sp^3 удовлетворяют условию появления полу-

* Следует считать для $NiAs$ предпочтительным второй механизм, при котором обеспечивается высокий статистический вес d^{10} -конфигураций металла (Ni) и sp^3 -конфигураций неметалла (As).

проводимости. Но для возникновения полупроводниковых свойств, кроме того, необходимо, чтобы в подрешетке атома переходного металла после таких электронных переходов создавался высокий статистический вес стабильной электронной конфигурации в d -полосе. Поэтому сульфиды d -переходных металлов, имеющие структуру типа $NiAs$, могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства в зависимости от статистического веса стабильной электронной конфигурации d -состояний переходного металла. Это хорошо согласуется с представлением Макарова [8], что фазам структурного типа $NiAs$ нельзя приписать определенный тип химической связи, однако несомненно, с увеличением относительного содержания металла все меньше проявляется ионный тип связи и усиливается металлическая связь.

Некоторые сульфиды со структурой $NiAs$ являются полупроводниками (их электропроводность при нагревании увеличивается), например, Ti_2S_3 , Cr_2S_3 , FeS [11]. Другие же представляют типичные металлические фазы с высокой электропроводностью — TiS , Zr_3S_2 , VS , NbS [13].

Многие сульфидные фазы со структурой $NiAs$ устойчивы лишь при составах, отличных от формулы MeS . Содержание в них металла превышает 50 ат %, а содержание серы соответственно понижено. Например, в системе $Nb-S$ не образуется моносульфид NbS стехиометрического состава (область гомогенности 47,36—54,54 ат %, рис. 1), а образуются фазы $NbS_{0,9}$ и $NbS_{1,2}$. В первом случае избыточные атомы металла размещены в промежутках кристаллической решетки, что приводит к структурному типу WC . При избытке серы образуется твердый раствор вычитания с дефектной решеткой, часть узлов которой, принадлежащая атомам ниобия, остается вакантной, чем объясняется возникновение структурного типа $NiAs$.

Обращает на себя внимание то, что в результате дальнейшего увеличения числа атомов серы, сопровождаемого образованием пустых мест, структура $NiAs$ при составе NbS_2 переходит в структуру типа CdI_2 , в которой исчезает слой атомов ниобия, разделяющий два соседних слоя атомов серы.

Близка к структуре $NiAs$ и структура WC , которая получается в результате внедрения атомов металла в кристаллическую решетку типа $NiAs$, и посредством постепенного внедрения атомов металла происходит переход от слоистой структуры типа CdI_2 к структуре WC , причем решетка $NiAs$ является промежуточной между этими предельными структурными типами. Во всех этих трех генетически связанных структурах атомы серы образуют компактную гексагональную решетку, меняется лишь число размещенных между ними атомов металла.

Чем больше относительное содержание металла в фазе, тем более выражены металлические свойства фазы. Таким образом, по мере перехода от высших сульфидов, например, MeS_2 , к низшим — Me_2S ,

возрастает роль металлической связи, осуществляемой коллективизированными электронами, во взаимодействии между компонентами.

Переходные металлы IV и V группы, имеющие соответственно $4(s+d)$ и $5(s+d)$ валентных электронов, образуют моносulfиды со структурами *NiAs*, обладающие металлической проводимостью.

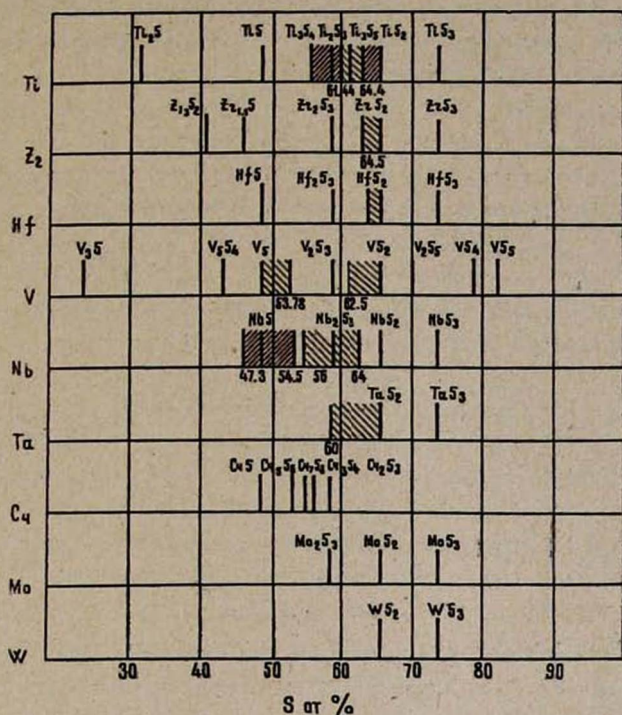


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем *Me-S*.

Моносulfид железа *FeS* также имеет структуру типа *NiAs*, но относится к полупроводниковым веществам. Это можно, по-видимому, связать со следующими обстоятельствами. При образовании *FeS* ($Fe-3d^6 4s^2$, $S-3s^2 3p^4$) железо передает два электрона атому серы, которая образует стабильную конфигурацию типа $s^2 p^6$, с другой стороны, вследствие этой передачи статистический вес d^6 -конфигурации в подрешетке атома железа оказывается достаточно высоким, что приводит в конечном счете к полупроводниковым свойствам моносulfида железа.

Дисульфиды *MeS₂* большинства переходных металлов с недостроенной *d*-оболочкой имеют структуру типа *CdI₂*, которая является производной от структурного типа *NiAs* с освобождением части узлов, занятых атомами металла. Трисulfиды *MeS₃* этих металлов имеют моноклинную структуру типа *ZrSe₃* [1].

В настоящей работе проведено исследование удельного электро-сопротивления, коэффициента термоэдс, теплопроводности, постоянной Холла, коэффициента термического расширения и микротвердости.

сульфидов титана (TiS , Ti_2S_3), циркония (ZrS_2), ниобия (Nb_2S_5), тантала (Ta_2S_5), хрома (Cr_2S_3), молибдена (MoS_2) и железа (FeS).

Полученные результаты приведены в табл. 1. Измерения, методика которых описана в [4, 9, 10], выполнялись на поликристаллических образцах. Из табл. 1 следует, что эти сульфиды обладают полупроводниковыми свойствами. Наряду с этими полупроводниковыми фазами низшие сульфиды некоторых переходных металлов (TiS) обнаруживают металлические свойства.

Таблица 1

Физические свойства сульфидов

Сульфид	Удельное электросо- противление ρ ом. см	Ковффи- циент тер- мозде α мкв/град	Теплопро- водность λ кал см.град.сек	Постоянная Холла $R \frac{10^3 \text{ см}^3}{\text{кул}}$	Микротвер- дость H_k кг/мм ²	Ковффи- циент тер- мического расширения $\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹
TiS	$4 \cdot 10^{-4}$	+3,4	0,0115	+ 0,44	580	—
Ti_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-3}$	+10	0,0039	+ 6,9	200	17
ZrS_2	10	+750	0,0053	—	95	11,7
Nb_2S_5	$5 \cdot 10^{-3}$	+5,1	0,0189	+12,6	40	10,0
Ta_2S_5	$8 \cdot 10^{-3}$	—10	0,0110	+ 4,2	35	13,9
Cr_2S_3	10	+350	0,0058	—36000	480	12,3
MoS_2	$6,2 \cdot 10^{-2}$	+120	0,0049	—170	26	10,7
FeS	$1,3 \cdot 10^{-3}$	—14	0,0025	+116	380	22,1

Исследование температурной зависимости электросопротивления полупроводниковых сульфидов [11] позволило оценить энергии активации примесей и ширины запрещенных зон этих сульфидов. По формулам для простой однозонной модели в соответствии с работой [12] были рассчитаны эффективные концентрации носителей тока n^* и их холловская подвижность μ^* . Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые характеристики полупроводниковых сульфидов

Сульфид	Ширина запрещен- ной зоны, эв		Концентрация носителей n , см ⁻³	Подвижность носителей μ см ² в.сек
	ΔE_0	ΔE_n		
Ti_2S_3	0,3	—	$9 \cdot 10^{21}$	0,43
ZrS_2	0,85	—	—	—
Nb_2S_5	0,12	0,05	$5,95 \cdot 10^{21}$	0,2
Ta_2S_5	0,1	0,05	$1,5 \cdot 10^{22}$	0,07
Cr_2S_3	0,9	0,2	—	—
MoS_2	1,0	0,16	$3,7 \cdot 10^{20}$	0,28

Обсуждение полученных результатов производилось из следующих представлений. При образовании металлического кристалла из

изолированных атомов валентные электроны последних (в случае переходных металлов $s + d$ электроны) частично локализуются у остовов атомов и частично переходят в нелокализованное состояние.

Локализованная часть электронов образует стабильные конфигурации d^n , d^5 и d^{10} (для *d*-переходных металлов), статистический вес которых изменяется в широких пределах с изменением числа электронов на *d*-оболочке изолированного атома (n_d). При этом для переходных металлов с $n_d \leq 5$ образует d^0 и d^5 -стабильные конфигурации, а для атомов металлов с $n_d > 5$ — d^5 и d^{10} -конфигурации. Статистический вес каждой из этих конфигураций может быть оценен на основе рентгеноспектрального исследования переходных металлов [6] и по расчетам, выполненным Самсоновым и Падерно [3], равен для Ti —43%, Zr —52%, Hf —55%, V —63%, Nb —76%, Ta —81%, Cr —73%, Mo —88%, W —94%.

Следует также иметь в виду, что стабильность любых *d*-конфигураций возрастает с увеличением главного квантового числа *d*-электронов [3].

Другим компонентом сульфидов является сера, атом которой в изолированном состоянии имеет конфигурацию валентных электронов s^2p^4 , склонную к достройке за счет электронов партнеров (самой серы или переходных металлов) до стабильной конфигурации типа s^2p^6 . В определенных ситуациях возможна также потеря атомов серы с передачей их атому металлического партнера. Стремление к достройке до стабильной s^2p^6 конфигурации выражается у серы, в частности, в способности образовывать структурные элементы в кристаллических решетках сульфидов, а также цепи и кольца (s_4 , s_8 и s_{16}) непосредственно в самой сере.

Способность атомов серы к достройке электронной конфигурации типа s^2p^6 может быть показана на примере образования сульфидов металлов подгруппы меди и цинка.

Металлы подгруппы меди, атомы которых в изолированном состоянии имеют конфигурацию $p^{10}s^1$, образуют сульфиды составов Me_2S в результате передачи *s*-электронов двумя атомами металла атому серы. В результате образуется высокий статистический вес двух стабильных конфигураций (d^{10} и s^2p^6) с малой концентрацией коллективизированных электронов, что приводит к образованию энергетической щели и возникновению полупроводниковых свойств этих сульфидов.

Малое число электронов, связывающих эти стабильные конфигурации сульфидов, приводит к термической неустойчивости таких сульфидов (разложению при нагревании). Аналогичное соотношение имеет место и для металлов подгруппы цинка ($d^{10}s^2$), когда два *S*-электрона атомов металлов передаются атомам серы с образованием, таким образом, снова двух стабильных конфигураций и появлением энергетической щели. По экспериментальным данным ширина запрещенной зоны ZnS —3,6 эв, а CdS —2,1 эв. Такое уменьшение ширины запрещенной зоны для сульфида кадмия объясняется нарушением d^{10} -кон-

фигурации вследствие перехода части d -электронов на полностью вакантные $4f$ -состояния с последующим заполнением дефекта d^{10} -конфигурации за счет s -электронов.

Это приводит к уменьшению вероятности передачи s -электронов кадмия атомам серы, понижению статистического веса стабильных состояний как атомов кадмия, так и серы и соответственно к сокращению ширины запрещенной зоны.

При сравнении сульфидов с селенидами и теллуридами следует учитывать, что с ростом главного квантового числа при переходе от серы к теллуру энергетическая стабильность их sp -электронов уменьшается [3]. Это должно в общем приводить к уменьшению ширины запрещенной зоны при переходе от серы к теллуру и от сульфидов к теллуридам, что действительно подтверждается имеющимися данными (табл. 3). При этом обращает на себя особое внимание резкое сокращение ширины запрещенной зоны при переходе от селенидов к теллуридам и от селена к теллуру (в последнем случае ширина запрещенной зоны уменьшается от 2,1 до 0,32 эв). Это можно объяснить переходом части sp -электронов теллура на f -состояние с соответствующим нарушением стабильности его sp -конфигурации [3]. У селена такие переходы в связи с заполненностью нижележащих оболочек исключены.

Таблица 3

Ширина запрещенной зоны (ΔE) халькогенидов некоторых металлов и полуметаллов [5]

Халькогенид	ΔE , эв	Халькогенид	ΔE , эв	Халькогенид	ΔE , эв
Ag_2S	0,9	HgS	2,0	PbS	0,4
Ag_2Se	0,75	$HgSe$	1,5	$PbSe$	0,25
Ag_2Te	0,17	$HgTe$	0,5	$PbTe$	0,34
ZnS	3,6	Al_2S_3	4,1	Sb_2S_3	1,7
$ZnSe$	2,6	Al_2Se_3	3,1	Sb_2Se_3	1,2
$ZnTe$	1,41	Al_2Te_3	2,5	Sb_2Te_3	0,35
CdS	2,1	Ga_2S_3	2,6	Bi_2S_3	1,25
$CdSe$	1,8	Ga_2Se_3	2,0	Bi_2Se_3	0,28
$CdTe$	1,45	Ga_2Te_3	1,61	Bi_2Te_3	0,15

Переходя к сульфидам переходных металлов, следует иметь в виду как стремление атомов переходных металлов к образованию наибольшего статистического веса энергетически наиболее стабильных d -конфигураций, так и стремление атомов серы к образованию стабильной конфигурации либо за счет объединения атомов серы в группы, либо за счет привлечения (или отдачи) атомам серы электронов переходных металлов.

Титан, цирконий, гафний (s^2d^2) имеют статистический набор как d^0 , так и d^5 -конфигураций, причем наличие d^0 -конфигурации обуславливает одновременное наличие в их решетках высокой концентрации коллективизированных электронов, что, в частности, вызывает высокое электросопротивление этих металлов. При образовании ими соединений с серой возможна как передача атомами этих металлов электронов атомам серы с образованием высокого статистического веса d^0 -конфигураций, так и прием электронов от серы с образованием преимущественно d^5 -конфигураций. При этом следует также учитывать образование значительной доли ковалентной связи *Me-Me*, осуществляемой локализованными электронами, доля которых, например, в металлическом цирконии по данным [6] составляет 2,6 электрона из $4(s+d)$ валентных электронов атома этого металла. С увеличением относительного содержания атомов серы в сульфидах повышается вероятность образования стабильных электронных конфигураций атомами серы с высвобождением при этом части электронов, передаваемых атомам металла с повышением у последних статистического веса d^5 -конфигураций и появлением полупроводниковых свойств, вызванных образованием энергетической щели между двумя стабильными конфигурациями—атомов металла и серы. Так как энергетическая стабильность d -конфигураций возрастает с ростом главного квантового числа от титана к гафнию, то возможности комбинирования функций связи с образованием стабильных d^5 -электронных состояний уменьшается от титана к гафнию, что находит отражение в сокращении числа образующихся сульфидных фаз (рис. 1). Сокращение числа сульфидных фаз хорошо прослеживается и для других систем с ростом главного квантового числа атома металлического компонента, например, $V-S$, $Nb-S$, $Ta-S$, а также $Cr-S$, $Mo-S$ и $W-S$ (рис. 1). Однако одновременно играют существенную роль состояния электронных конфигураций соответствующих атомов в изолированном состоянии, а также возможность образования в отдельных случаях атомами металлов электронных конфигураций не только типа d^0 и d^5 , но и d^{10} . Последний случай имеет, по-видимому, место для фазы V_3S , причем избыточные, после образования конфигурации d^{10} -состояний, валентные электроны, очевидно, переходят частично к атомам серы, а частично идут на проводимость. Одновременно, в связи с ростом статистического веса стабильных d^5 -состояний при переходе от *Ti* и *Hf* их полупроводниковые соединения с серой образуются при меньшем содержании серы в сульфидной фазе, то есть полупроводниковые свойства сульфидов *Hf* возникают при меньших отношениях S/Me , чем для сульфидов *Zr* и тем более *Ti*. Это отвечает уменьшению отношения S/Me , необходимого для перехода к полупроводимости при повышении статистического веса d^5 -конфигурации атома переходного металла. Очевидно, что процесс образования стабильных d^5 -состояний и соответственно энергетическое обособление электронных конфигураций атомов металла

и серы с уменьшением отношений S/Me , необходимых для перехода к полупроводимости, прогрессирует при переходе к металлам с более обеспеченными d^5 -состояниями уже в форме изолированных атомов. Это, в частности, хорошо подтверждается полученными в настоящей работе экспериментальными данными, сведенными в табл. 1, 2.

В работе [7] исследовались проводимость и термоэдс ряда халькогенидных фаз титана, циркония, гафния и тория. Из результатов этой работы следует, что для сульфидов титана переход от металлических к полупроводниковым свойствам обнаруживается при большем отношении S/Me , чем для сульфидов циркония, гафния и тория, а также, что при переходе от серы к селену и далее к теллуру область существования металлических халькогенидов указанных переходных металлов расширяется, а полупроводниковых — сокращается, так что если, например, в случае системы $Me-Se$ все селенидные фазы титана являются металлическими, то для систем с теллуrom металлическими являются не только все теллуридные фазы Ti , но и Zr , а полупроводниковыми являются лишь фазы, начиная от высших теллуридов гафния ($MeTe_2$).

Из данных табл. 1 следует, что все исследованные сульфиды, за исключением моносulfида титана TiS , можно отнести к полупроводниковым веществам. В литературе также имеются данные об электрофизических свойствах халькогенидов переходных металлов. Используя эти данные совместно с результатами настоящей работы, можно сделать предварительные выводы об условиях появления полупроводниковых свойств в этих халькогенидах с точки зрения электронного строения компонентов.

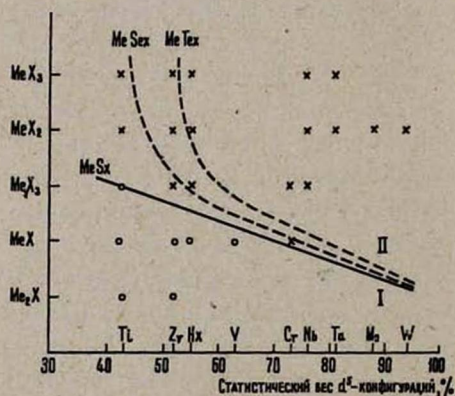


Рис. 2. Диаграмма расположения халькогенидных фаз переходных металлов с металлическими (область I) и полупроводниковыми (область II) свойствами; о — металлические фазы, х — полупроводниковые фазы.

которые проходят круче по сравнению с аналогичной границей для сульфидных фаз. Следует отметить, что все три граничные кривые приближаются друг к другу в районе переходных металлов (M_0 и W),

В частности, на рис. 2 построена диаграмма, на которой в зависимости от отношений S/Me и статистического веса d^5 -конфигураций атомов переходных металлов намечена граница, отделяющая полупроводниковые сульфидные фазы (область выше кривой) от металлических (область ниже кривой), откуда хорошо видно, что с ростом статистического веса d^5 -состояний область существования полупроводниковых фаз смещается в направлении малых отношений S/Me . На этой же диаграмме нанесены соответствующие граничные кривые для селенидов и теллуридов, кото-

где наиболее обеспечено образование высокого статистического веса d^F -состояний.

Интересны свойства фаз, расположенных непосредственно на граничных кривых и являющихся, по-видимому, вырожденными полупроводниками.

ЦНИ Физико-техническая
лаборатория АН АрмССР

Поступила 11 мая 1966

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Jellinek. Arkiv för kemi, 20, 447 (1963).
2. G. Pfau. w. Rix, Z. Metallkunde, 45, 116 (1954).
3. Г. В. Самсонов. Укр. хим. журнал, 31, 1233 (1965).
4. Г. В. Самсонов, В. Х. Оганесян. Доповіді АН УРСР, № 10, 1317 (1965).
5. Ж. П. Сюше. Физическая химия полупроводников, Изд. Металлургия, М., 1964.
6. М. И. Корсунский, Я. Е. Генкин. Изв. АН СССР, серия неорганические материалы, 1, 1701 (1965).
7. F. Metaggarf. Aust. J. chem. 11, 471 (1958).
8. Е. С. Макаров. Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
9. Е. М. Дудкин, В. Х. Оганесян. Порошковая металлургия, № 2, 60 (1966).
10. В. Х. Оганесян, Б. М. Рудь. Порошковая металлургия, № 12, 54 (1965).
11. В. Х. Оганесян. Исследование физических свойств некоторых сульфидов переходных металлов IV—VI групп периодической системы. Автореферат диссертации, Институт проблем материаловедения АН УССР, Киев, 1966.
12. В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов. ДАН СССР, 133, 817 (1960).
13. В. К. Григорович. Исследование металлов в жидком и твердом состояниях, Изд. "Наука", М., 1964.

ԺԱՆՅՈՒՄԱՅԻՆ ՄԵՏԱԼՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՍՈՒԼՖԻԴՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Խ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Դիտված է ժ-անցումային մետաղների մի թանի սուլֆիդների բյուրեղաքիմիական առանձնահատկությունները, հետադրուված է տիտանի սուլֆիդի (TiS , Ti_2S_3), ցիրկոնիումի սուլֆիդի (ZrS_2), նիոբիումի սուլֆիդի (NbS_3), տանտալի սուլֆիդի (TaS_2), քրոմի սուլֆիդի (Gr_2S_3), մոլիբդենի սուլֆիդի (MoS_2) և երկաթի սուլֆիդի (FeS) էլեկտրաֆիզիկական հատկությունները (տեսակարար էլեկտրադիմագրությունը, քերմոն էՇՈՒ-ի գործակիցը, ջերմահաղորդականության գործակիցը, Հոլլի հաստատունը, ջերմային ընդարձակման գործակիցը, միկրոամրությունը) և այդ հատկությունները քննարկված են բաղադրիչների էլեկտրոնային կառուցվածքի տեսակետից: Արված է ենթադրություն, որ $NiAs$ տիպի ստրուկտուրան արդյունք է հանդիսանում ոչ մետաղի p -թաղանթի էներգետիկ վիճակը լրացնելով մինչև S_2P^6 կոնֆիգուրացիան կամ էլեկտրոնների կորցնելով ձեռք բերելով sp^3 -կայուն էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա:

Հիմնվելով ժ-անցումային մետաղների d^0 , d^5 և d^{10} -կայուն էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիայի տարբերի վրա արված է եզրակացություն այդ սուլֆիդների կիսահաղորդչային և մետաղային հատկությունների առաջացման պայմանների մասին:

Մասնավորապես, կախված անցումային մետաղների d^5 -կոնֆիգուրացիայի ստատիկական կշիռը և խալկոգենիդային ֆազի մեջ խալկոգենի պարունակությունից, կառուցված է դիագրամ մա և անջատված է կիսահաղորդչային սուլֆիդների սելենիդների և թելուրիդների զանգվածների տարբերությունները մետաղականից:

ELECTRONIC STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF SOME SULPHIDES OF d-TRANSITION METALS

V. Kh. OHANESIAN

The crystallochemical features of transition metal sulphides are studied. The electrophysical properties of the sulphides TiS , Ti_2S_3 , ZrS_2 , Nb_2S_3 , TaS_2 , Cr_2S_3 , MoS_2 , FeS are investigated. The obtained results are discussed on the basis of the presentation of the stable electron configurations of the d-transition metals of d^0 , d^5 and d^{10} type.

The conditions of appearance of metallic and semiconductive properties of these sulphides are determined.