

Транспортные свойства кобальтитов, содержащих гольмий

Ю.Н. Цзян¹, В.Ф. Хирный², О.Г. Шевченко¹, А.А. Козловский²,
А.В. Семенов², В.М. Пузиков², Т.Г. Дейнека²

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: chiang@ilt.kharkov.ua

²Институт монокристаллов НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины
пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61072, Украина

Статья поступила в редакцию 29 апреля 2008 г., после переработки 20 мая 2008 г.

Исследованы температурные и магнитопольевые зависимости электрического сопротивления керамических образцов $\text{Ho}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Ho}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{CoO}_{3-\delta}$ в области температур от комнатной до азотной в магнитных полях до 7 кЭ, приложенных перпендикулярно направлению транспортного тока. Электрическая проводимость образцов носила полупроводниковый характер, а магнитосопротивление в узком интервале температур и сравнимых полях обнаруживало разный знак, пробегая значения от -50 до $+120\%$. Наблюдены нелинейная зависимость сопротивления образцов от величины транспортного тока в области малых токов и высокая чувствительность величины сопротивления к слабому магнитному полю. Анализ полученных данных свидетельствует о проявлении магнитного вклада (наличия состояний $t_{2g}^5 e_g^1$ с пониженным ($S = 1$) спином либо высокоспиновых ($S = 2$) состояний $t_{2g}^4 e_g^2$ ионов Co^{3+}) в механизм корреляции электронов в условиях перколяционной проводимости исследованных систем. Оценены соответствующие энергии активации.

Досліджено температурні та магнітопольові залежності електричного опору керамічних зразків $\text{Ho}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{CoO}_{3-\delta}$ та $\text{Ho}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{CoO}_{3-\delta}$ в області температур від кімнатної до азотної в магнітних полях до 7 кЕ, які прикладено перпендикулярно до напрямку транспортного струму. Електрична провідність зразків носила напівпровідниковий характер, а магнітоопір у вузькому інтервалі температур і порівнянних полях виявляв різний знак, пробігаючи значення від -50 до 120% . Спостережено нелінійну залежність опору зразків від величини транспортного струму в області малих струмів і висока чутливість величини опору до слабого магнітного поля. Аналіз отриманих даних свідчить про прояв магнітного внеску (наявності станів $t_{2g}^5 e_g^1$ із зниженим ($S = 1$) спіном або високоспінових ($S = 2$) станів $t_{2g}^4 e_g^2$ іонів Co^{3+}) у механізм кореляції електронів в умовах перколяційної провідності досліджених систем. Оцінено відповідні енергії активації.

PACS: **72.25.-b** Спин поляризованный транспорт;
72.80.Ga Соединения переходных металлов;
75.47.-m Магнитотранспортные явления; материалы для магнитотранспорта.

Ключевые слова: кобальтиты, спиновые состояния, двойное обменное взаимодействие.

Введение

Широкие исследования перовскитоподобных окислов переходных металлов и соединений на их основе показали, что это системы, в которых ярко проявляется корреляция электронов, в основном и определяющая электронные свойства. Было выяснено, что такие коррелирующие факторы, как заряд, спин и орбиталь-

ная симметрия электронов в атомах этих соединений приводят к большому разнообразию состояний, зависящих от характера магнитного и электростатического взаимодействий. Не считая ВТСП, к настоящему времени наиболее распространенными в ряду изучаемых систем с коррелирующими электронами являются манганиты (перовскиты MnO_3) и кобальтиты (перовскиты CoO_3), допированные лантаном, в том числе

с частичным замещением последнего щелочноземельными элементами Ва, Са, Sr. Внимание к этим системам объясняется их повышенной чувствительностью к факторам, коррелирующим их магнитное и электронное состояния, и способностью обнаруживать уникальные электронные свойства, такие как гигантское и колоссальное магнитосопротивления [1–3]. Однако природа таких изменений, как и механизмы корреляции электронов, в перовскитоподобных соединениях все еще недостаточно изучена. В связи с этим представляется целесообразным распространить исследования на соединения с различной степенью влияния факторов, отвечающих за состояния электронов. В данной работе изучена проводимость кобальтитов, у которых в качестве соответствующих факторов выступают электронные орбитали Ho и Sr. Сочетание этих элементов в разных концентрациях как допантов перовскита CoO_3 интересно возможностью существенно изменять состояние электронов $\text{Co-}3d$ и $\text{O-}2p$ [4–6]. Известно, что внутриатомная энергия Хунда в Co/O -октаэдрах кобальтитов одного порядка с энергией кристаллического поля, в результате чего ионы Co^{3+} , вообще говоря, могут находиться в различных спиновых состояниях, от низкоспинового (НС), $t_{2g}^6 e_g^0; S=0$ до высокоспинового (ВС), $t_{2g}^4 e_g^2; S=2$, включая промежуточное (ПС), $t_{2g}^5 e_g^1; S=1$ [7], в зависимости от типа и концентрации редкоземельных допантов. Например, у соединения LaCoO_3 , которое при нормальном давлении и низких температурах является немагнитным диэлектриком, в результате термического возбуждения ионов кобальта наблюдается переход из основного низкоспинового в парамагнитное состояние, соответствующий переходу ионов Co^{3+} из НС в ПС состояние. При частичном замещении ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x > 18\%$) полупроводниковые образцы переходят из парамагнитного состояния в ферромагнитное с металлической проводимостью [8]. Считается, что изменение спинового состояния ионов кобальта тесно связано с изменением их валентности от $3+$ до $4+$ в результате перехода одного из d -электронов на незанятый уровень вблизи вершины валентной зоны под влиянием обменного взаимодействия между ионами Co^{3+} и Co^{4+} . В настоящей работе изучены свойства системы $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, у которой ожидалось, что состояние большинства ионов кобальта благодаря присутствию гольмия преимущественно низкоспиновое, а высокоспиновое состояние превышает его по энергии не более чем на $0,08$ эВ [9]. В отличие от более легких элементов в орторомбических перовскитах Ho обладает самым малым ионным радиусом, что усиливает полиэдрические искажения «решетки» октаэдров кобальта и делает такие искажения более зависимыми от температуры. Известно, например, что подобные искаже-

ния в процессе последовательного изменения температуры от комнатной до ~ 1000 К могут вести себя немонотонно, попеременно то уменьшаясь, то увеличиваясь, отражая непоследовательное изменение спинового состояния ионов переходных элементов [9].

Результаты и обсуждение

Исследовались транспортные свойства керамических образцов $\text{Ho}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0,45$) и $\text{Ho}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0,55$), которые изготавливали по стандартной технологии твердофазного синтеза [10]. Образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов размером $0,25 \times 0,55 \times 2,5$ см. Измерения сопротивления проводили четырехзондовым методом при постоянном токе в режиме стабилизации и отсчета температуры с суммарной погрешностью менее 10% .

Проводимость в отсутствие магнитного поля

На рис. 1 показана типичная для всех исследованных образцов зависимость их сопротивления от величины транспортного тока, обнаруживающая отклонение от закона Ома в области малых токов. Очевидно, что подобный нелинейный эффект, выражающийся в росте сопротивления вдоль некоторого направления на линии потенциальных зондов при увеличении тока (электрического смещения eV), возможен лишь при перколяционном характере транспорта в образцах с кластерной структурой и туннельной проводимостью разветвленных цепочек потенциальных барьеров между кластерами либо при электронном фазовом расслоении, способном приводить к макроскопическим неоднородностям и смешанной проводимости перколяционного типа [11]. На рис.1 видно, что область омической проводимости реализуется при то-

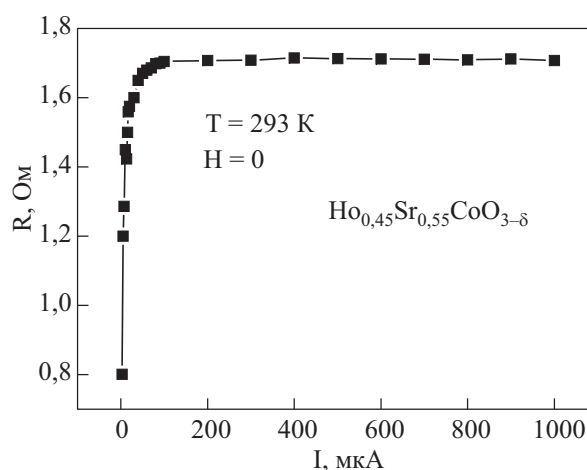


Рис. 1. Типичная зависимость сопротивления приготовленных образцов $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от величины транспортного постоянного тока.

ках, превышающих примерно 100 мкА, которые могут считаться соответствующими порогу перколяции в наших материалах. В дальнейшем будут обсуждаться результаты, полученные за порогом перколяции.

На рис. 2 представлены типичные кривые температурных зависимостей электрического сопротивления образцов с указанными значениями x в нулевом магнитном поле при токе 10 мА. Их характер качественно отвечает поведению функции Аррениуса, т.е. в общем соответствует экспоненциальному полупроводниковому поведению.

Однако при детальном рассмотрении этих зависимостей обнаруживаются важные особенности, которые удобно анализировать в логарифмическом представлении кривых. На рис. 3 кривые $R(T)$ нанесены в координатах $\ln R(T^{-1})$.

Видно, что в таком представлении кривые обнаруживают нелинейность, чувствительность к концентрации допирующих элементов и не могут быть описаны одной универсальной функцией Аррениуса с показателем экспоненты $\sim T^{-1}$, как в случае идеальных полупроводниковых систем с собственной проводимостью. Попытки описать проводимость исследованных соединений универсальными экспонентами с показателями $\sim T^{-n}$ ($n < 1$), учитывающими наличие сильной неоднородности (некристалличности), которая обуславливает эффекты локализации, также оказались безуспешными. Это следует из рис. 4, где те же, что и на рис. 3, значения $\ln R(T)$ представлены в функции $\sim T^{-n}$ с $n = 1/4$ (прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка [12], поляронная проводимость [13]) и $n = 1/2$ (прыжковая проводимость в условиях корреляции и эффекта протекания [14]).

Сравнивая кривые на рис. 3 и 4, приходим к выводу, что соотношение Аррениуса, соответствующее характеру проводимости полупроводниковых матриц,

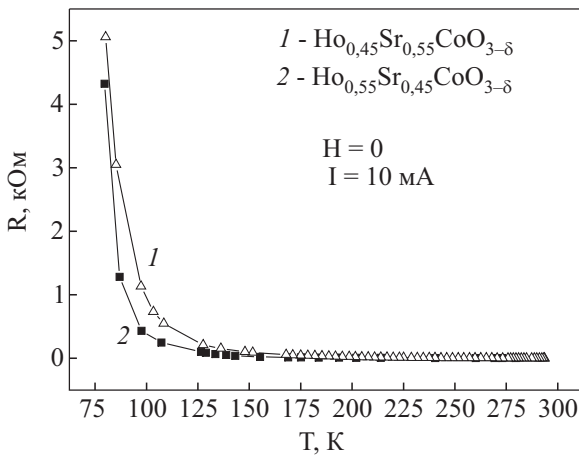


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления керамических образцов $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

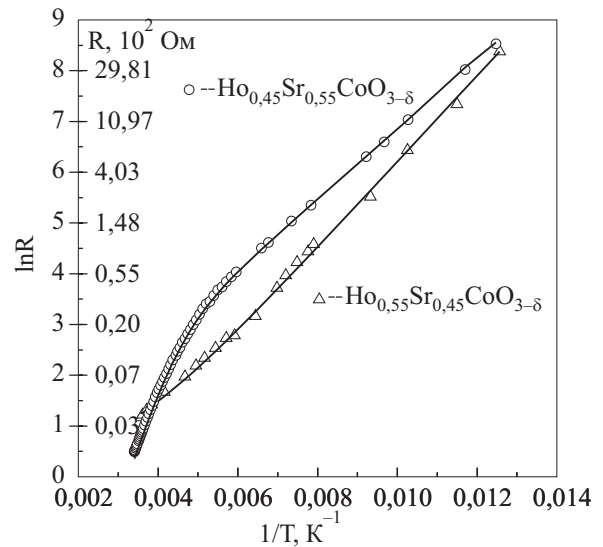


Рис. 3. Экспериментальные зависимости сопротивления образцов в логарифмических единицах от обратной температуры (точки). Сплошные линии — описание в рамках выражения (2) (пояснения в тексте).

весьма точно описывает поведение проводимости наших образцов лишь в низкотемпературной области исследованного интервала температур (см. линейные участки кривых на рис. 3). Остальные из указанных механизмов проводимости не дают описания проводимости не только в целом, но и в каких-либо отдельных температурных интервалах, о чем свидетельствует отсутствие линейных участков кривых, представленных на рис. 4 в соответствующих данным механизмам температурных координатах.

Из рис. 3 следует, что при $T > 125$ К у $\text{Ho}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $T > 173$ К у $\text{Ho}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ ли-

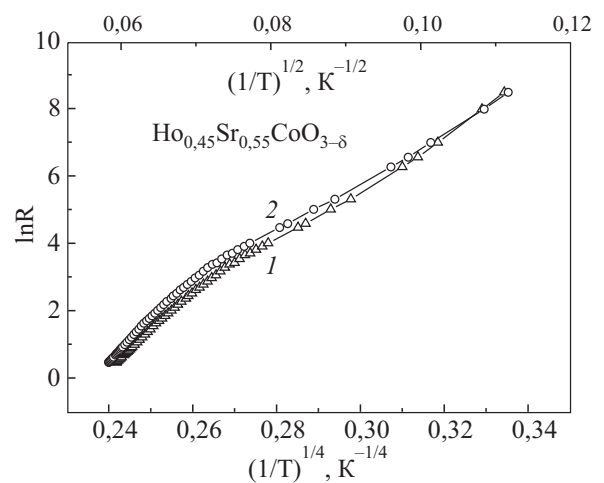


Рис. 4. Экспериментальные температурные зависимости сопротивления образцов в логарифмических единицах в представлении: 1) поляронной проводимости (кривая 1, треугольники), 2) прыжковой проводимости (формула Мотта), кривая 2 (кружки).

нейная зависимость функции $\ln R(T)$ от параметра $1/T$ нарушается. Это означает, что существует по крайней мере два параллельных температурозависящих канала проводимости, что указывает на крупномасштабное фазовое расслоение системы и перколяционный характер проводимости. Заметим, что фазовое расслоение характерно не только для магнитоупорядоченных фаз, но и для парамагнитного состояния [15]. В проведенных нами измерениях магнитной восприимчивости ферромагнитные области исследуемых образцов не были обнаружены. По-видимому, причиной отсутствия ферромагнитной фазы является слабость обменного взаимодействия в наших соединениях [16], что дополнительно подтверждается практически чисто полупроводниковым поведением сопротивления при низких температурах в области $1/T > 0,006$ (рис. 3).

Модель двух каналов проводимости подразумевает, что проводимость системы σ может быть представлена в виде суммы проводимостей двух параллельных ветвей:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \sigma_{\infty 1} F_1 + \sigma_{\infty 2} F_2, \quad (1)$$

где F_1 и F_2 — функции, описывающие независимые вклады высокоспиновых состояний в узкой дырочной зоне и состояний в зоне проводимости полупроводниковой матрицы. С учетом того, что $\sigma \rightarrow \sigma_{\infty}$ при $T \rightarrow \infty$, распределение вкладов представим в виде:

$$\sigma = m\sigma_{\infty} F_1 + (1-m)\sigma_{\infty} F_2,$$

где m — доля σ_1 , а $(1-m)$ — доля σ_2 . Соответственно, полное сопротивление образцов запишется в виде:

$$R = R_{\infty} [mF_1 + (1-m)F_2]; \quad R_{\infty} = \sigma_{\infty}^{-1} (L/S) \quad (2)$$

(L и S — длина и сечение образца). В качестве F_1 мы выбрали известное выражение для проводимости, пропорциональное концентрации ионов Co, термически возбуждаемых в высокоспиновое состояние [5]: $F_1 = v/[v + \exp(\Delta_1/T)]$ (Δ_1 — спиновая щель в спектре НС и ВС ионных состояний; $v = 15$ — мультиплетность НС состояния), а в качестве F_2 — обычное соотношение Аррениуса для проводимости зонного полупроводника: $F_2 = \exp(-\Delta_2/T)$. Применение выражения (2) с указанными функциями F_1 и F_2 к описанию поведения проводимости образцов изученных нами соединений дало следующие значения подгонных параметров, приведенные в таблице вместе с погрешностью описания эксперимента:

Таблица. Расчетные значения энергий активации для образцов $\text{Ho}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Ho}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{CoO}_{3-\delta}$ (см. формулу (2)).

x	R_{∞}, Ω	Δ_1, K	Δ_2, K	m
0,45	$0,105 \pm 2\%$	$2500 \pm 0,05\%$	$844 \pm 0,5\%$	0,005
0,55	$0,95 \pm 0,5\%$	$2500 \pm 0,05\%$	$690 \pm 0,7\%$	0,005

Указанные в таблице погрешности (относительные) — это значения отклонений величин от указанных, которые оставляют положение рассчитанных кривых в любой точке в границах погрешности измерений ($\sim 10\%$). Малость таких значений показывает, что выбранная модель проводимости достаточно точно описывает реальное температурное поведение сопротивления образцов изученного соединения. Интересно, что значение Δ_1 в них в три раза больше, чем значение щели между НС и ВС электронными состояниями в кобальтатах с другими допантами [9]. Это позволяет дать следующее объяснение существованию хотя и малого (см. рис. 3, $T > 150 \text{ K}$), но принципиально важного вклада в проводимость, связанного с наличием прыжкового механизма проводимости между ионами кобальта, находящимися в изученном соединении в различном спиновом состоянии.

Одним из очевидных отличий кобальтитов, легированных гольмием, от кобальтитов, легированных другими редкими землями, является весьма малый ионный радиус Ho, и, следовательно, более сильное кулоновское взаимодействие на линии Co–O, чем у кобальтитов, легированных, например, лантаном с почти в полтора раза большим ионным радиусом. В результате $[t_{2g} - e_g]$ — щель Δ_1 в энергетическом спектре Co– $3d$ электронов в первом случае будет существенно больше, чем во втором. Разумно предположить, что при сравнимых концентрациях второго допанта, стронция, активирующего ВС ионы Co^{3+} , в частности ионы $\text{Co}^{4+}(t_{2g}^4 e_g^2)$ [17], плотность дырочных состояний, реализуемых путем двойного обменного взаимодействия между ионами Co^{3+} и Co^{4+} , не может быть большой из-за значительной энергии активации высокоспиновых ионных состояний при большой $[t_{2g} - e_g]$ щели. Нормированное число F_1 термически возбужденных ионов Co^{3+} варьируется для $\text{Ho}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{CoO}_{3-\delta}$ от $F_1 = 4 \cdot 10^{-8}$ (для $\text{Ho}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{CoO}_{3-\delta}$ — от $1 \cdot 10^{-5}$) при нагревании от температуры $T_c \approx 150 \text{ K}$, принимаемой за температуру перехода в парамагнитное состояние и начало двойного обменного взаимодействия, до $F_1 = 3,7 \cdot 10^{-2}$ при $T \sim 300 \text{ K}$. Концентрацию n_h дырок, участвующих в двойном обменном взаимодействии, можно получить из выражения [18]:

$$k_B T_c = n_h \xi \Delta_1, \quad (3)$$

где ξ — число ближайших ионов кислорода. Для $\text{Ho}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{CoO}_{3-\delta}$ $n_h = 0,98 \text{ ат.}\%$, а для $\text{Ho}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{CoO}_{3-\delta}$ — 1, 2 ат.%.

Магнитосопротивление

Во внешнем магнитном поле H проводимость керамических образцов $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с исследованной концентрацией Sr обнаруживает специфическое пове-

дение, появляющееся уже в малых полях. На рис. 5 и 6 представлено магнитосопротивление (МС) образцов как отношение $\Delta R / R_0 = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$ в зависимости от величины магнитного поля. Видно, что наиболее характерные особенности МС, такие как перемена знака и большие изменения величины МС, проявляются, в основном в малых полях (до 1 кЭ) и при достаточно высоких температурах (не ниже, примерно, 150 К).

Все это указывает на то, что электронное фазовое состояние изученных соединений существенно зависит от их магнитного состояния, структура которого определяется характером спинового упорядочения. Последнее устанавливается, как показывает, например, анализ системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, под действием конкуренции между антиферромагнитным (между локализованными t_{2g} состояниями) и ферромагнитным (прыжкового типа между e_g состояниями) взаимодействиями [19]. Наиболее впечатляющими являются эффекты при комнатной температуре, когда наложение магнитного поля всего в 1 кЭ приводит к появлению отрицательного магнитосопротивления, т.е. к выключению некоторого механизма рассеяния электронов на магнитном (спиновом) беспорядке. Это обстоятельство свидетельствует о наличии в наших образцах магнитной структуры ферромагнитных кластеров с беспорядочно ориентированными в отсутствие магнитного поля магнитными моментами (спинами). Однако парамагнитный характер магнитной восприимчивости, наблюдаемый у наших образцов, указывает, по-видимому, на малый объем, занимаемый такими кластерами. Способность данной спиновой структуры перестраиваться уже в малом поле свидетельствует о ее магнитной неустойчивости, что дополнительно подтверждается высокой чувствительностью магнитной структуры к зарядовому упорядочению системы. Так, при уменьшении концентрации допанта Sr на 10% отрицательное МС при $T \simeq 295$ К изменяется на

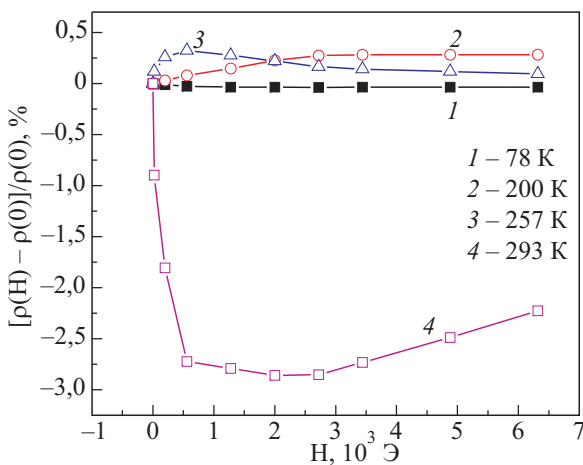


Рис. 5. Магнитосопротивление образца $\text{Ho}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{CoO}_{3-\delta}$.

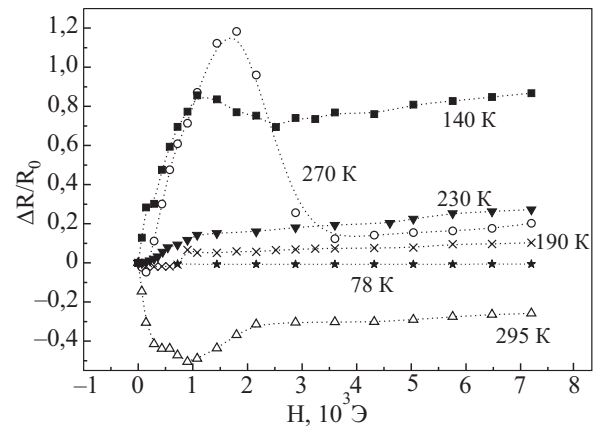


Рис. 6. Магнитосопротивление образца $\text{Ho}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{CoO}_{3-\delta}$.

порядок, от -3% (рис. 5) до -50% (рис. 6). При понижении температуры на 20–30 К МС меняет знак, становясь положительным и достигая $+120\%$, а при $T = 78$ К практически исчезает (рис. 6). Природа этого эффекта не совсем понятна, и мы надеемся, что ее удастся прояснить при изучении термоэдс.

Заключение

Исследованы температурные и магнитопольевые зависимости электрического сопротивления керамических образцов $\text{Ho}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Ho}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{CoO}_{3-\delta}$ в области температур от комнатной до азотной в магнитных полях до 7 кЭ, приложенных перпендикулярно направлению транспортного тока. Электрическая проводимость образцов, в общем, носит полупроводниковый характер, а при малых токах нелинейно зависит от величины тока. Уже в малых магнитных полях в некотором интервале температур она претерпевает радикальные изменения, что приводит к изменениям магнитосопротивления от -50% до $+120\%$. Температурное поведение проводимости ни на одном из участков исследованного интервала температур не описывается каким-либо одним механизмом прыжковой проводимости. Анализ полученных данных свидетельствует о проявлении магнитного вклада (наличия состояний $t_{2g}^5 e_g^1$ с пониженным спином либо высокоспиновых состояний $t_{2g}^4 e_g^2$ ионов Co^{3+}) в механизм корреляции электронов в условиях существования значительной спиновой щели при перколяционном характере транспорта. Представлены оценки соответствующих энергий активации.

1. S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
2. S.A. Kivelson, E. Fradkin, and V.J. Emery, *Nature* **393**, 550 (1998).
3. M. McCormack, S. Jin, T.H. Tiefel, R.M. Fleming, O.M. Phillips, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3045 (1994).

4. I.A. Nekrasov, S.V. Streltsov, M.A. Korotin, and V.I. Anisimov, *Phys. Rev.* **B68**, 235113 (2003).
5. K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J.M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, and K. Kohn, *Phys. Rev.* **B50**, 3025 (1994).
6. С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, *ЖЭТФ* **131**, 485 (2007).
7. J.B. Goodenough, in: *Prog. Solid State Chemistry*, H. Reiss (ed.) vol. 5. Pergamon, Oxford (1971).
8. J. Wu and C. Leighton, *Phys. Rev.* **B67**, 174408 (2003).
9. X. Liu and C.T. Prewitt, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 441 (1991).
10. А.А. Козловський, В.П. Хірний, Т.Г. Дейнека, О.В. Семенов, В.М. Пузиков, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **5**, 609 (2007).
11. К.И. Кугель, А.Л. Рахманов, А.О. Сбойчаков, М.Ю. Каган, И.В. Бродский, А.В. Клапцов, *ЖЭТФ* **125**, 648 (2004).
12. N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London (1990).
13. M.I. Klinger, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 3955 (1976).
14. B.I. Shklovskii and A.L. Effros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin (1984).
15. М.Ю. Каган, К.И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
16. J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **117**, 1442 (1960).
17. A. Chainani, M. Mathew, and D.D. Sarma, *Phys. Rev.* **B46**, 9976 (1992).
18. R. Mahendiran, S.K. Tiwary, A.K. Raychaudhuri, T.V. Ramakrishnan, R. Mahesh, N. Rangavittal, and C.N.R. Rao, *Phys. Rev.* **B53**, 3348 (1996).
19. С.Н. Chen, S.W. Cheong, and A.S. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2461 (1993).

Transport properties of holmium-containing cobaltites

Yu.N. Chiang, V.Ph. Khirnyi, O.G. Shevchenko, A.A. Kozlovskii, A.V. Semenov, V.M. Puzikov, and T.G. Deineka

The temperature and magnetic field dependences of electrical conductance of $\text{Ho}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{Ho}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ ceramic samples are investigated in the interval from room to nitrogen temperatures and magnetic fields up to 7 kOe applied perpendicular to the dc current flow direction. The electrical conductivity of the samples displays a character typical of a semiconductor while the magnetoresistance shows different signs varying from -50% to $+120\%$ in a narrow temperature interval at the same field. A nonlinear transport current dependence at low current and a high sensitivity of resistance to low magnetic field are observed. Analysis of the data obtained suggests that under conditions of percolation conductivity, there exists a magnetic contribution into the mechanism of correlation between electrons manifests itself, i. e., the states of Co^{3+} ions with lower ($S = 1$) spin, $t_{2g}^5 e_g^1$, or high ($S = 2$) spin, $t_{2g}^4 e_g^2$, exist. The corresponding activation energies are estimated.

PACS: **72.25.-b** Spin polarized transport;
72.80.Ga Transition-metal compounds;
75.47.-m Magnetotransport phenomena;
 materials for magnetotransport.

Keywords: cobaltites, spin states, double exchange interaction.