

ZnS:Ho³⁺ 的辐射跃迁和无辐射过程

沈永荣 张宏

(中国科学院长春物理研究所)

1986 年 2 月 13 日收到

提 要

本工作研究了 Ho³⁺ 离子在宽禁带半导体 ZnS 中的辐射跃迁和无辐射过程。用发射谱线的积分光强和激发态寿命获得 ZnS:Ho³⁺ 的强度参数 Q_2 , 同时计算了九个激发态的辐射跃迁几率和能级寿命。另外, 通过在不同温度下测定 Ho³⁺ 离子 ⁵G₆, ³K₈, ³F₂, ³F₃ 和 ³S₂(³F₄) 能级的发射光强和寿命的方法, 研究了这几个激发态间的无辐射过程, 其中 ⁵G₆, ³K₈, ³F₂ 和 ³F₃ 这四个能级是处于热平衡状态, 而 ³F₃ 与 ³S₂(³F₄) 能级间存在五个声子 ($\hbar\omega_{LO} = 351\text{cm}^{-1}$) 参与的多声子弛豫过程。

一、引 言

当稀土离子嵌入晶体时要受周围环境对它的作用, 其作用效果不仅会引起稀土离子能量状态的改变(能级 Stark 分裂和能级重心位移——Nephelauxetic 效应), 而且会影响激发态的跃迁几率。处在激发态的稀土离子通过辐射跃迁和无辐射跃迁去激发。目前, 无辐射过程还不能直接测量。一般来说, 无辐射跃迁几率是从理论计算的辐射跃迁几率与测量的激发态寿命来估计的。

我们已经系统地研究了 Ho³⁺ 离子在 ZnS 中的光谱特性^[1]。本工作目的是着重讨论 ZnS:Ho³⁺ 的辐射跃迁和无辐射过程。首先借助发射谱线的积分光强和无辐射跃迁可以忽略不计的激发态寿命, 获得 Ho³⁺ 离子在 ZnS 中的强度参数 Q_2 , 利用 Q_2 计算了九个激发态的辐射跃迁几率、辐射寿命和荧光分支比。然后, 从不同温度下的发射光强和荧光寿命两个角度研究了 Ho³⁺ 离子的 ⁵G₆, ³K₈, ³F₂, ³F₃ 和 ³S₂(³F₄) 能级间的无辐射过程。最后把 Ho³⁺ 离子在 ZnS 半导体与在 LaF₃ 离子晶体中进行比较, 得出辐射跃迁 $A(\text{ZnS}) > A(\text{LaF}_3)$ 和无辐射自发发射速率 $W_0^{np}(\text{ZnS}) \ll W_0^{np}(\text{LaF}_3)$,

二、跃 迁 几 率

辐射跃迁几率 (A_{ji}) 和无辐射跃迁几率 (W_{ji}^{nr}) 决定了激发态 (J) 的跃迁几率, 相应激发态的寿命和辐射量子效率由(1)和(2)式^[2]给出

$$\tau_{\text{mea}}^{-1} = \tau_i^{-1} + \tau_{\text{nr}}^{-1} = W = \sum_i A_{ji} + \sum_i W_{ji}^{nr}. \quad (1)$$

$$\eta = \sum_l A_{il} / \left(\sum_l A_{il} + \sum_l W_{il}^{nr} \right) = \tau_{\text{mea}} / \tau_i, \quad (2)$$

式中 l 是对所有可能终态求和。当知道 τ_{mea} , η , $\sum_l A_{il}$ 和 $\sum_l W_{il}^{nr}$ 中任何两个量时, 另外两个量就可以由(1)和(2)式定出。

若几个激发态相距较近, 则它们处于热平衡状态, 于是, 有效的跃迁速率应为所有热平衡能级的跃迁速率加权重求和^[3]。

$$W_{\text{eff}} = \frac{\sum_{il} (A_{il} + W_{il}^{nr}) g_i e^{-\Delta_i/k_B T}}{\sum_l g_l e^{-\Delta_l/k_B T}}, \quad (3)$$

式中 g_l 和 Δ_l 表示第 l 激发态的简并度和它相对于参考能级的能量间距。

1. 辐射跃迁

4f^N 组态内各个状态之间产生的辐射跃迁通常是由电偶极跃迁 A^{ed} 和磁偶极跃迁 A^{md} 确定的。电偶极跃迁几率由 Judd-Ofelt 理论^[4,5]成功地给出, 由状态 $j(f^N[\alpha SL]J)$ 向状态 $i(f^N[\alpha' S' L']J')$ 的辐射跃迁几率 A_{ji} 表示为

$$\begin{aligned} A_{ji} &= A_{ji}^{\text{ed}} + A_{ji}^{\text{md}} \\ &= \frac{64\pi^4 \sigma_{ji}^3}{3h(2J_i + 1)} \left[\frac{1}{9} n_{ji} (n_{ji}^2 + 2)^2 e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} Q_{\lambda} (j \| U^{(\lambda)} \| i)^2 \right. \\ &\quad \left. + n_{ji}^3 |M_{ji}|^2 \right]^{[6]}, \end{aligned} \quad (4)$$

式中 σ 为波数, n 为晶体的折射率, h 和 e 为普朗克常数和电子的电荷, Q_{λ} 为配位场作用强度参数。吸收光谱、发射光谱及激发态寿命都能够在实验数据和 Judd-Ofelt 理论间建立联系^[7], 其中, 吸收光谱是由实验获得参数 Q_{λ} 中应用最普遍的方法。由激发态 j 向状态 i 发射的积分光强可表示为^[7]

$$I_{ji} = N_j h c \sigma_{ji} A_{ji}, \quad (5)$$

c 为光速, N_j 为激发态 j 的初始粒子数。由于激发方式影响不同激发态的初始粒子数, 所以向两个以上的下能级有发射的激发态才可以参与获得参数 Q_{λ} 的拟合。另外由(1)式也可以建立可测量的物理量 τ^{-1} 与参数 Q_{λ} 的关系, 且当 $A \gg W^{nr}$ 时, 测量的寿命(τ_{mea})才近似等于辐射寿命 (τ_r)。

2. 无辐射跃迁

稀土离子的无辐射跃迁主要起因多声子弛豫和交叉弛豫 (cross relaxation)^[8,9]。在低浓度下, 交叉弛豫可以不加考虑。关于多声子弛豫理论已有许多作者提出^[9-11], 按照文献[9], 这种过程的速率为

$$W^{mp} = W_0^{mp} [1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}]^{-p}, \quad (6)$$

$\hbar\omega$ 为声子能量, 两个能量间隔为 ΔE 的电子态间多声子发射, 由能量守恒原理给出 $p = \Delta E / \hbar\omega$ 。(6)式中 W_0^{mp} 为 $T = 0\text{K}$ 时的声子自发射速率, Miyakawa 和 Dexter^[12] 把

W_0^{mp} 与 ΔE 的关系表示为

$$W_0^{mp} = Ae^{-B\Delta E}. \quad (7)$$

A 和 B 是与基质的声子能量和电子-声子耦合强度有关的常数。

三、实 验

1. 实验条件

实验中所用的 ZnS:Ho^{3+} ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/mol}$) 粉末压片样品的制备方法与文献[13]相同。

在发射光谱和荧光寿命测量中,使用频率 10Hz 的 N_2 分子激光器泵浦的染料激光器 NRG-PTL-2000 (染料为 C460) 作激发光源。样品的发光经 Spex-1403 双光栅光谱仪分光,发射光谱实验中的探测器为热电冷却的光电倍增管 C31034,信号用 Datamate 微处理机进行光子计数测量。荧光寿命测量是由光电倍增管 R955 接收,经 PAR 162/165 Boxcar 取样平均后,PAR4203 信号平均器记录。

变温实验是用铜样品架装在石英杜瓦瓶内,样品架浸入液氮中通过控制加热元件可连续从 77K 升至室温。温度由铜-康铜热电偶测量,误差小于 $\pm 5\text{K}$ 。

2. 实验结果

用染料激光器激发 Ho^{3+} 离子的 $^5\text{G}_6$ 能级 ($4565 \text{ \AA}$),测量了图 1 所示的能级间跃迁的室温下发射光谱。图 1 给出的发射光谱已进行能量校正。九组谱线的位置约在 21520 cm^{-1} (1), 21150 cm^{-1} (2), 20700 cm^{-1} (3), 20280 cm^{-1} (4), 18190 cm^{-1} (5), 16470 cm^{-1} (6), 16100 cm^{-1} (7), 15700 cm^{-1} (8), 15280 cm^{-1} (9)。1 与 6, 2 与 7, 3 与 8 及 4 与 9 的发射

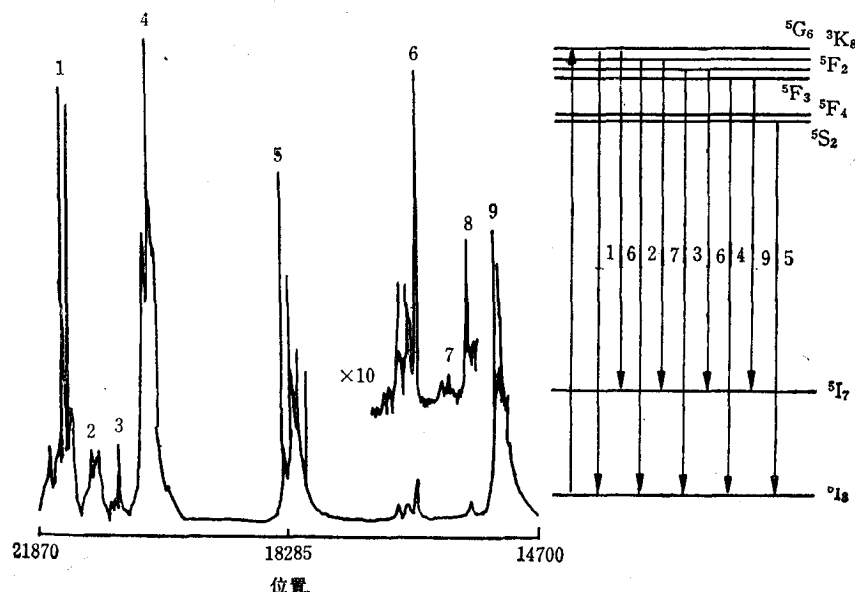


图 1 ZnS:Ho^{3+} 的发射光谱及对应的能级跃迁

谱线的积分光强比分别为 15.4, 17.4, 7.92 和 1.74.

另外, 测得 77K 下 $^5S_2(^5F_4)$ 能级的寿命为 $500\mu s$, 因该能级距最近的下能级 $^5F_3$ 的能级差约为 2800cm^{-1} , 这两个能级间多声子弛豫速率在 77K 下非常小, 所以实验测得的寿命值可认为是 $^5S_2(^5F_4)$ 能级的辐射寿命 τ_r .

$^5I_3 \rightarrow ^5G_6$ 激发下, $^5G_6$, $^3K_8$, $^5F_2 \rightarrow ^5I_3$ 跃迁的发射谱线积分光强与 $^5F_3 \rightarrow ^5I_3$ 跃迁的发射谱线积分光强比和 $^5F_3$ 能级寿命随温度变化的实验规律示于图 2.

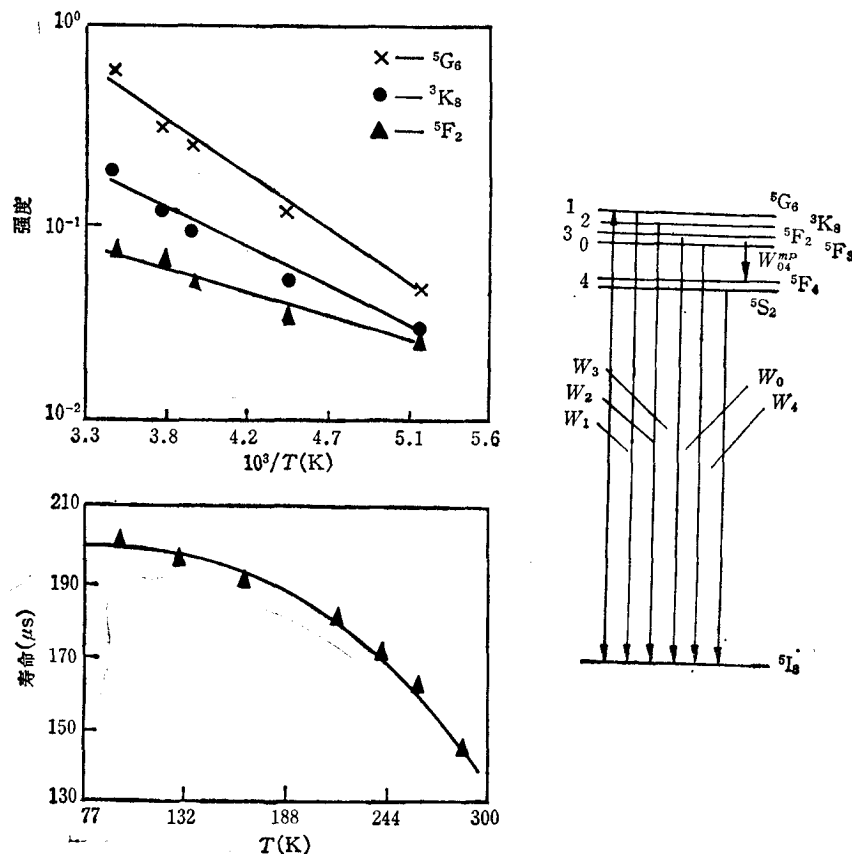


图2 积分发射光强比和 $^5F_3$ 能级的荧光寿命随温度的变化曲线

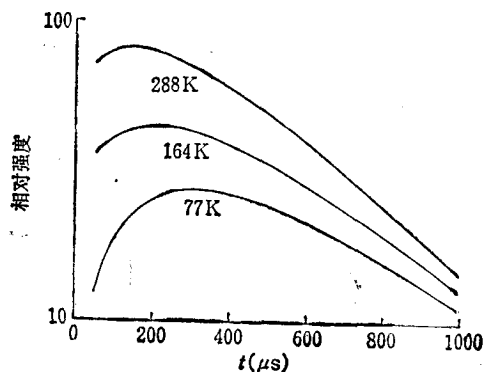


图3 $^5S_2(^5F_4) \rightarrow ^5I_3$ 相对发射谱线的衰减曲线

在相同的激发方式下,测量了 77—288K 温度范围九个温度点的 $^4S_3(^3F_4) \rightarrow ^1I_6$ 发射谱线的衰减曲线.图 3 示出 77K, 164K 和 288K 下的衰减曲线.衰减曲线表现出 1) 是由上升和衰减两部分组成; 2) 衰减曲线的极大值随温度升高向时间减小方向移动.

四、分析与讨论

1. ZnS:Ho³⁺ 的强度参数 Q_2 和辐射跃迁几率

从 $^3G_6 \rightarrow ^1I_6$, $^1I_7$; $^3K_8 \rightarrow ^1I_6$, $^1I_7$; $^3F_2 \rightarrow ^1I_6$, $^1I_7$ 和 $^3F_3 \rightarrow ^1I_6$, $^1I_7$ 的发射谱线积分光强比的实验结果,采用光强比避免不同激发的初始占据数 N_i 不同的影响,据方程 (5) 和 (4) 以及实验测得的 $^3S_2$ 能级辐射跃迁寿命 τ_r , 据方程 (1) 与 (4) 可得到参数 Q_2 . 约化矩阵元使用文献 [6] 中的值, Ho³⁺ 离子的磁偶极跃迁速率很小, 与电偶极跃迁相比可以忽略不计^[14]. 结果得到

$$Q_2 = 1.7 \times 10^{-20} \text{cm}^2,$$

$$Q_4 = 0.64 \times 10^{-20} \text{cm}^2,$$

$$Q_6 = 0.36 \times 10^{-20} \text{cm}^2.$$

利用这组 Q_2 计算了 $^3G_4$, $^3G_5$, $^3G_6$, $^3K_8$, $^3F_2$, $^3F_3$, $^3F_4$, $^3S_2$ 和 $^3F_5$ 九个激发态的辐射跃迁几率 A 以及相应的辐射寿命 τ_r (见表 1).

表 1

	$^3F_5$	$^3S_2$	$^3F_4$	$^3F_3$	$^3F_2$	$^3K_8$	$^3G_6$	$^3G_5$	$^3G_4$
$A(\text{s}^{-1})$	2216	2001	6360	3757	2579	833	35018	13617	13361(ZnS)
$\tau_r(\mu\text{s})$	451	500	157	266	388	1201	29	73	75(ZnS)
$A(\text{s}^{-1})$	1280	1210		2330				4530	4180(LaF ₃) ^[14]

从表 1 可见, Ho³⁺ 离子的九个 4f 能级辐射跃迁几率在宽禁带半导体 ZnS 中要比在离子晶体 LaF₃ 中大, 而且高激发态辐射跃迁几率增大更为显著, 同时各个激发态的荧光分支比也发生了较大的变化. 我们认为这是由于 Ho³⁺ 的 5d 电子受具有一定共价性的 ZnS 基质作用使得 4f 能级的辐射跃迁几率增大. 按照文献 [15] 提出的稀土离子 5d 能级位置随周围配位离子的电子亲合势增加而升高, 因 S 原子要比 F 原子的电子亲合势小得多, 稀土离子的 5d 能级位置在 ZnS 中要比在 LaF₃ 中低, 相应 $\Delta E = E(5d) - E(4f)$ 变小. 由 Judd-Ofelt 理论可知, 4f 能级 (J) 间的电偶极跃迁是由奇数晶体场使 5d 轨道和 ng 轨道与 4f 轨道的混杂, 其中 5d 轨道混杂是主要的, 给出电偶极跃迁几率与 $E(5d) - E(4f)$ 的平方成反比, 因此解释了 Ho³⁺ 离子的辐射几率在 ZnS 中要比在 LaF₃ 中大.

2. $^3G_6$, $^3K_8$, $^3F_2$, $^3F_3$ 和 $^3S_2(^3F_4)$ 能级间的无辐射过程

由于 $^3G_6$, $^3K_8$, $^3F_2$ 和 $^3F_3$ 这四个激发态相距较近, 从 77K 逐渐升温, 具有不同辐射跃

迁几率的高激发态 $^5G_6$, $^3K_8$, 和 $^5F_2$ 被热占据. 不同温度下的激发态 i 的粒子占据数 $N_i(T)$ 正比于 $g_i e^{-\Delta_i/k_B T} / \sum_i g_i e^{-\Delta_i/k_B T}$. 第 i 个激发态到某个下能级发射的积分光强 $I_i(T)$ 应与该激发态的占据数 $N_i(T)$ 和它们之间辐射跃迁几率 W_i 成正比. 设 Ho^{3+} 离子的 $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁的积分光强为 I_0 , 则 $^5G_6$, $^3K_8$, $^5F_2 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁与 $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁的积分光强比为

$$\frac{I_i}{I_0} = \frac{W_i g_i}{W_0 g_0} e^{-\Delta_{i0}/k_B T} \quad (0, 1, 2, 3 = ^5F_3, ^5G_6, ^3K_8, ^5F_2).$$

利用该公式解释了实验(图 2)得到的 $\ln \frac{I_i}{I_0}$ 与 $1/T$ 的线性规律, 同时直线斜率给出了 $^5G_6$, $^3K_8$, $^5F_2$ 能级相对 $^5F_3$ 能级的间距 Δ_{i0} , 其值约为 1000cm^{-1} , 714cm^{-1} , 425cm^{-1} , 与发射光谱测定的能级间隔基本符合, 其中系数 $W_i g_i / W_0 g_0$ 分别为 71.1, 5.6 和 0.58。

通过上述的分析知道 $^5G_6$, $^3K_8$, $^5F_2$ 和 $^5F_3$ 能级处于热平衡状态, 利用(3), (6)式以及这四个能级分别与 $^5S_2(^5F_4)$ 能级之间的多声子弛豫速率可近似地用 $^5F_3$ 与 $^5S_2(^5F_4)$ 间的多声子弛豫速率 $W_{04}^{mp[10]}$, 则有

$$\tau_{\text{eff}}^{-1} = \frac{\sum A_i g_i e^{-\Delta_i/k_B T}}{\sum g_i e^{-\Delta_i/k_B T}} + W_{04}^{mp}(0)[1 - e^{-h\nu/k_B T}]^{-p},$$

式中 A_i 为第 i 个激发态的总辐射跃迁几率, 图 2 中给出的 W_i 表示第 i 个激发态到基态 $^5I_8$ 的辐射跃迁几率, W 与 A 之间仅相差一个荧光分支比系数. 喇曼散射中观察到 ZnS 的最大声子能量为 351cm^{-1} , 实验数据与发射五个能量为 351cm^{-1} 的声子过程相符合(图 2), 其中系数 $A_0 = 4.24 \times 10^3\text{s}^{-1}$, $W_{04}^{mp}(0) = 7.63 \times 10^3\text{s}^{-1}$, $A_i g_i / A_0 g_0$ 分别为 40.1, 2.92 和 0.45. 利用强度参数 Q_2 计算 $^5G_6$, $^3K_8$, $^5F_2$ 和 $^5F_3$ 到 $^5I_8$ 的荧光分支比分别为 0.83, 0.9, 0.61 和 0.47. 把荧光分支比代入 $A_i g_i / A_0 g_0$ 得到 $W_i g_i / W_0 g_0$ 的值约为 70.6, 5.1 和 0.59, 与发射光强比随温度变化规律中得到的值相一致.

另外, 从 $^5S_2(^5F_4) \rightarrow ^5I_8$ 发射的动态过程来讨论, 据图 2 中的模型建立下面速率方程:

$$\begin{cases} \frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_{\text{eff}}}, \\ \frac{dN_4}{dt} = N W_{04}^{mp} - \frac{N_4}{\tau_4}, \\ N = \sum_{i=0}^3 N_i, \quad N(t=0) = N_0, \quad N_4(t=0) = N_4(0), \end{cases}$$

式中 $N_i (i=0, \dots, 4)$ 分别表示能级 $^5F_3$, $^5G_6$, $^3K_8$, $^5F_2$ 和 $^5S_2(^5F_4)$ 的占据数, τ_4 为 $^5S_2(^5F_4)$ 能级寿命. 解方程得

$$\begin{aligned} N(t) &= N_0 e^{-t/\tau_{\text{eff}}}, \\ N_4(t) &= A e^{-t/\tau_4} - B e^{-t/\tau_{\text{eff}}}, \end{aligned}$$

系数 A, B 可由初始条件定出. $N_4(t)$ 描述了 $^5S_2(^5F_4)$ 能级的衰减规律(图 3), 第一项反映了衰减曲线的衰减部分, 第二项反映了衰减曲线的上升部分. 衰减曲线的极大值位置由 $N_4(t)$ 的表达式得出

$$t_{\max} = \frac{\tau_4 \tau_{\text{eff}}}{\tau_4 - \tau_{\text{eff}}} \ln \left(\frac{B\tau_4}{A\tau_{\text{eff}}} \right).$$

因 τ_{eff} 与温度有关(图 2), 所以 $t_{\max}$ 也是温度 T 的函数. 随着温度 T 升高, τ_{eff} 减小, 则 $t_{\max}$ 也相应减小, 把 τ_{eff} 和 τ_4 的值代入 $t_{\max}$ 表达式得出的结果与衰减曲线的极值位置相一致.

Ho^{3+} 离子在 ZnS 中五个声子参与的多声子自发发射速率约为 $W_0^{\text{mp}} = 7.63 \times 10^3 \text{s}^{-1}$, 根据文献[16]和(7)式计算 $\text{LaF}_3:\text{Ho}^{3+}$ 相对应的多声子自发发射速率约为 $4.81 \times 10^3 \text{s}^{-1}$. 二者比较之, $\text{ZnS}:\text{Ho}^{3+}$ 的 W_0^{mp} 要小得多, 这表明 Ho^{3+} 离子在 ZnS 中的电声子耦合较弱.

3. Ho^{3+} 离子在 ZnS 中的 S 因子

由(2)式定义的量子效率 η 与 $W_p(S, \langle m \rangle)$ 函数的关系式^[11]为

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{A}{A + NW_p(S, \langle m \rangle)}, \\ &= 1/[1 + N'W_p(S, \langle m \rangle)]. \end{aligned}$$

由 $^5\text{F}_3$ 能级寿命随温度变化的实验结果得出量子效率 η 与温度的变化规律(图 4), 利用量子效率与 $3.9 \times 10^{11} W_p(S, \langle m \rangle)$ 函数的表达式给出 $^5\text{F}_3$ 与 $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ 能级之间是多声子跃迁的 S 因子约为 0.01, Auzel^[17] 得到 $^5\text{F}_3$ 能级的 S 值为 0.05.

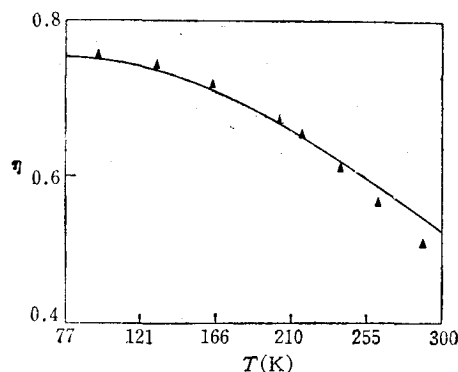


图 4 量子效率与温度的关系

4. 解释 Ho^{3+} 离子的 $^5\text{F}_2$, $^3\text{K}_8$ 和 $^5\text{G}_6$ 能级在 ZnS 中的发射

几乎在所有的离子晶体中, 室温下都观察不到 Ho^{3+} 离子的 $^5\text{F}_2$, $^3\text{K}_8$ 和 $^5\text{G}_6$ 能级的发射, 同时 $^5\text{F}_3$ 能级也表现出较弱的发射. 例如, LaF_3 中 Ho^{3+} 离子 4f 能级间距 $< 1000 \text{cm}^{-1}$ 时, 室温下不存在上能级的发射^[6]. Ho^{3+} 离子在 ZnS 中则大不相同, 大约在温度为 200K 时就可以观察到 $^5\text{G}_6$, $^3\text{K}_8$, $^5\text{F}_2$ 能级的发射. 由于激发态的发射光强 I 正比于该能级占据数 N 和它的辐射跃迁几率 A , 即 $I \propto NA$, 小的多声子弛豫速率使 $^5\text{F}_3$, $^5\text{F}_2$, $^3\text{K}_8$ 和 $^5\text{G}_6$ 激发态的占据数 N 很大和它们的辐射跃迁几率增大, 解释了为什么 Ho^{3+} 离子在

ZnS 中的 $^5G_6$, $^3K_8$, $^5F_2$ 能级表现出发射。

工作中得到黄世华同志的支持和帮助, 在文章的讨论部分虞家琪同志提出有益见解, 作者谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 沈永荣、张宏, 全国第一届 II-VI 族半导体材料会议, 保定, (1985).
- [2] S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, San Francisco, London, (1978).
- [3] P. Porcher, and P. Caro, *J. Chem. Phys.*, **68**(1978), 4176.
- [4] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 750.
- [5] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**(1962), 511.
- [6] W. T. Carnall, Hannah Crosswhite and H. M. Crosswhite, *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of Trivalent Lanthanides in LaFs*, Argonne National Laboratory, (1972).
- [7] 黄世华, 发光与显示, (4)(1983), 23.
- [8] D. Fay, G. Huber, and W. Lenth, *Opt. Comm.*, **28**(1979), 117.
- [9] L. A. Riseberg and H. W. Moos, *Phys. Rev.*, **174**(1968), 429.
- [10] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk and M. J. Weber, *Phys. Rev.* **B16**(1977), 10.
- [11] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Lumin.*, **10**(1975), 1.
- [12] T. Miyakawa and D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 2961.
- [13] 沈永荣、虞家琪, 发光与显示, (4)(1983), 1.
- [14] M. J. Weber and B. H. Matsinger, *J. Chem. Phys.*, **57**(1972), 562.
- [15] L. G. Van Uitert, *J. Lumin.*, **29**(1984), 1.
- [16] R. Reisfeld and C. K. Jorgenson, *Laser and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1977).
- [17] F. Auzel, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 2809.

RADIATIVE TRANSITION AND NONRADIATIVE PROCESS IN ZnS:Ho³⁺

SHEN YONG-RONG ZHANG HONG

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The radiative transition and nonradiative process have been studied for Ho³⁺ ions in ZnS semiconductor. From the integrated emission intensity and excited state lifetime, the intensity parameters of ZnS:Ho³⁺ were obtained and radiation probabilities and lifetimes of Ho³⁺ ion's nine energy levels were calculated. Nonradiative process among $^5G_6$, $^3K_8$, $^5F_2$, $^5F_3$ and $^5S_2$ ($^5F_4$) was investigated by measuring the emission intensity and fluorescence lifetime at different temperatures. $^5G_6$, $^3K_8$, $^5F_2$ and $^5F_3$ are in thermal equilibrium and there are 5 phonons participating in the multiphonon relaxation between $^5F_3$ and $^5S_2$ ($^5F_4$).