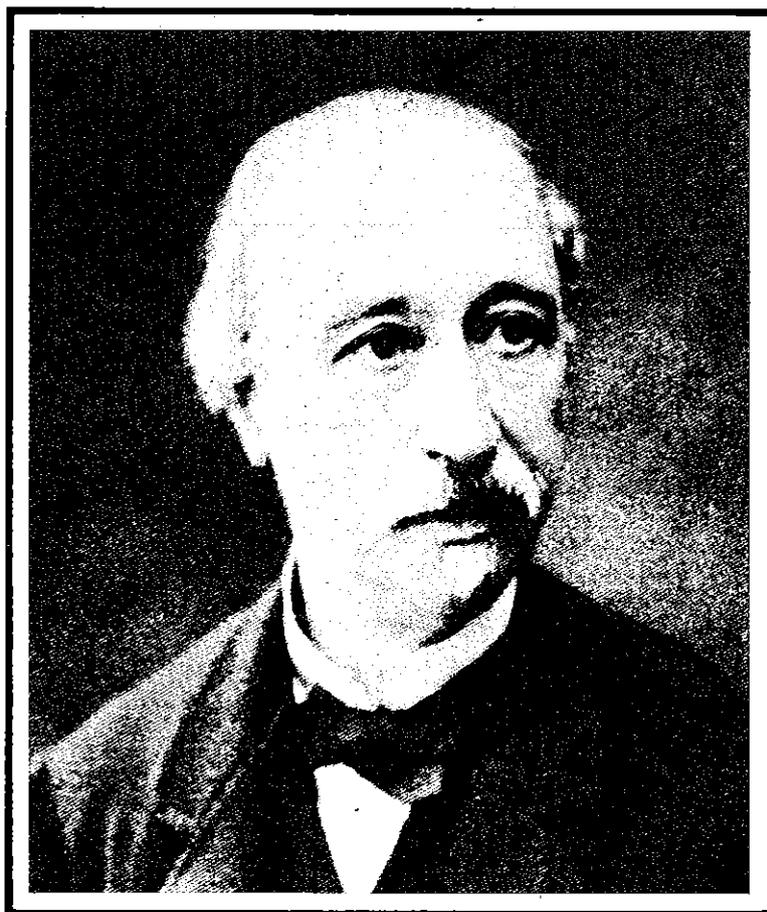


# EDMOND BECQUEREL

The Discoverer of Photovoltaics



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
FACULTY OF SCIENCES AND TECHNOLOGY

EDMOND BECQUEREL

(1820 - 1891)

The Discoverer of Photovoltaics

## Introduction to the Edmond Becquerel Prize

The Commission of the European Communities has a long record of support for, and interest in photovoltaic solar energy. The European Programme for Research and Technology Development started in 1975. At that time, its budget was the most important source of public funding for photovoltaics in Europe and set an example for other programmes at the Commission and in the EC member countries.

One outcome of this programme is the ongoing series of European Photovoltaic Solar Energy Conferences which were initiated and organised by the Commission's R&D programme office as part of its promotional activities. Ten European Photovoltaic conferences have been held up till now.

The significant progress achieved during the last 10 years or so has resulted in higher photovoltaic efficiency and lower costs. At the same time, public interest and political support have increased tremendously. Hence it became appropriate to set up a prestigious prize to mark further achievements and progress in this field.

The Commission of the European Communities took the opportunity offered by the 150th anniversary of the discovery of the photovoltaic effect to create the Edmond Becquerel Prize. It is awarded every 18 months on the occasion for the European Photovoltaic Solar Energy Conferences.

The Commission asked Prof. Hill from Newcastle to set up a prize committee which includes outstanding scientists in the photovoltaic field from Europe, The United States, Japan and other countries. In this way, Prof. van Overstraeten from Leuven, Belgium, was elected first prize winner in 1989; the prize was handed over to him by the Commission at the 9th European PV Solar Energy Conference in Freiburg. The second prize winner was elected at the occasion for the 10th European Conference in Lisbon in 1991; it is Prof. Bloss of Stuttgart, Germany.

Dr. Wolfgang Palz  
Programme Head Renewable Energies  
Commission of the European Communities

## Introduction from the Chairman of the Edmond Becquerel Prize Committee

Edmond Becquerel was an outstanding scientist and the second generation of one of Europe's most distinguished scientific family, successive members of which have made significant contributions to the development of science over a period of nearly two hundred years.

Edmond Becquerel's key experiments on the generation of electrical activity by sunlight were reported to the Academy of Sciences in Paris in 1839. These founding experiments in photoelectrochemistry involved the photoreduction of silver halides to metallic silver and found their first practical application in the development of the photographic emulsion still used today.

Photogeneration of electrical activity was further development in the 1870's. In 1873 Willoughby Smith in the UK published the photoeffect in selenium, i.e. the discovery of photoconductivity in semiconductors. Smith worked with Dewar, Adams, Day, and Sabine. In 1874 Fritts in New York produced selenium devices whose structure was very similar to that of today's solar cells. On these samples he and Werner von Siemens in Germany discovered in 1874/75 the photovoltaic effect in semiconductors and described it correctly as such.

The first who recognised the importance of photovoltaics was Werner von Siemens, who declared in 1875 to the Academy of Sciences in Berlin on the subject of selenium "... here we see for the first time the potential of direct conversion of light into electrical energy".

I first began to trace the history of the development of photovoltaics for a review article in 1976. As the 150th anniversary of Becquerel's work drew near, I suggested to the Commission for the European Communities that the anniversary should be celebrated in some way and that a Becquerel Prize would be a permanent memorial to the originator for our subject. This suggestion was accepted, although with Chernobyl fresh in everyone's mind, it was pointed out that we must avoid confusion with a later Becquerel, Henri, whose Nobel Prize winning work on radioactivity had led to the use of the name as the unit of radioactive counts per second.

The prize was awarded for the first time by the Commission at the Ninth European Photovoltaic Solar Energy Conference. It was clear from the start that the Becquerel Prize is an international award and about seventy prominent researchers from around the world were asked to nominate

a person who, in their opinion, had made a major contribution to the science, technology or application of photovoltaics. Those nominated came from many countries, but the clear winner was Roger van Overstraeten, a choice which met with universal approval.

The Becquerel Prize consists of an illuminated scroll, a cash award and an invitation to deliver the Becquerel Lecture. The first lecture, by Professor van Overstraeten, was notable for its vision of the future of photovoltaics and the strategies proposed to promote the application of photovoltaics as a power for a sustainable society.

The first winner of the Becquerel Prize set very high standards, but I am confident that subsequent winners will aspire to match those standards and continue the tradition of innovation and technical excellence which began with Edmond Becquerel.

Prof. Bob Hill  
Newcastle Photovoltaics  
Applications Centre  
Chairman of the Edmond Becquerel-Prize  
Committee of the Commission  
of the European Communities

Mémoire sur les effets électriques produits  
sous l'influence des rayons solaires;  
par M. EDMOND BECQUEREL

## MÉMOIRES LUS. (\*)

*Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires; par M. EDMOND BECQUEREL.*

§ 1<sup>er</sup>. *Action de la radiation sur les lames métalliques.*

« Dans le dernier Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, dans sa séance du lundi 29 juillet 1839, je me suis attaché à mettre en évidence, à l'aide des courants électriques, les réactions chimiques qui ont lieu au contact de deux liquides, sous l'influence de la lumière solaire. Le procédé que j'ai employé nécessitait l'emploi de deux lames de platine, en relation avec les deux extrémités du fil d'un multiplicateur très sensible et qui plongeaient chacune dans une des dissolutions superposées. Or comme ces deux lames éprouvaient elles-mêmes les effets de la radiation, il a dû en résulter des phénomènes composés, dont je vais m'occuper dans ce nouveau Mémoire. On sera à même ensuite de faire la part de chacun des effets produits.

(\*) E. Becquerel,

C. R. Acad. Sci. Paris, 9, 561, 1839 - (*Transcription*).

» Quand deux lames de platine parfaitement propres, mais d'inégale température, sont plongées dans un liquide, il y a aussitôt production d'un courant électrique; et que le liquide soit de l'eau ou de l'eau alcaline, le courant est tel, que la lame échauffée prend au liquide l'électricité négative; le contraire a lieu quand on emploie pour liquide conducteur de l'eau acidulée. Comme le même phénomène se produit quand on expose inégalement à la radiation solaire deux lames de platine ou d'or plongeant dans une solution acide, neutre, ou alcaline, il est important de reconnaître jusqu'à quel point la radiation calorifique intervient dans la production du phénomène. Pour observer les effets de la radiation solaire, on prend une boîte en bois noircie intérieurement et divisée, au moyen d'une membrane très mince, en deux compartiments, que l'on remplit de la solution d'essai. Dans chacun de ces compartiments, on plonge une lame de platine après l'avoir chauffée préalablement au rouge; les lames de platine sont mises en communication avec un excellent multiplicateur à fil long, et l'on recouvre enfin chaque compartiment avec une planchette, afin d'intercepter l'action de la lumière solaire. Quand on veut opérer, on enlève successivement chacune d'elles.

» J'ai d'abord recherché l'ordre des écrans diversement colorés, par rapport à la radiation solaire qui agit sur les lames de platine, afin de pouvoir le comparer à l'ordre de ces mêmes écrans par rapport à la radiation calorifique solaire, qui agit sur une pile thermo-électrique. Cet ordre est complètement différent; il nous suffira de citer un verre jaune, qui est très diathermane et qui intercepte complètement toute action de la lumière solaire sur les lames de platine.

» M. Melloni a montré que les rayons calorifiques de réfrangibilité différente étaient inégalement absorbés par un écran d'eau d'un millimètre d'épaisseur, et que la perte était en raison inverse de la réfrangibilité; mais, comme dans les expériences précédentes, les rayons solaires avant de frapper les lames de platine, traversaient une couche liquide, j'ai voulu mettre la pile thermo-électrique dans la même position relative que les deux lames de platine; j'ai donc cherché l'ordre des écrans interposés entre la couche liquide et la pile thermo-électrique. Dans ce cas, le verre jaune, cité plus haut, laisse encore passer une grande partie de la chaleur rayonnante; l'ordre des autres écrans est tout-à-fait différent de celui que l'on a trouvé pour les lames de platine. On doit donc en conclure que ce n'est pas la radiation calorifique qui produit ce phénomène, mais des rayons accompagnant les rayons lumineux les plus réfrangibles, comme

les écrans semblent l'indiquer, ainsi que les diverses parties du spectre. En effet:

» J'ai appliqué verticalement une des deux lames de platine, qui avait été préalablement chauffée au rouge, sur une des faces d'une boîte en verre qui avait été noircie, à l'exception d'une partie qui se trouvait vis-à-vis de la lame; puis ayant projeté successivement, sur cette lame, les rayons colorés du spectre solaire formés en réfractant les rayons directs du soleil, on n'a eu un courant électrique sensible que lorsque la lame était exposée dans les rayons violets ou bleus.

» Toutes les fois que les lames sont très propres, qu'elles ont séjourné dans l'acide nitrique concentré, puis qu'elles ont été rougies, les rayons du spectre sont absolument sans effet pour déterminer la production de courants électriques dont nous recherchons la cause. Cette expérience tend à montrer que les rayons qui agissent sur les lames de platine ou d'or, plongées dans des dissolutions, sont plus réfrangibles que les rayons calorifiques. On peut se demander maintenant quel est le mode d'action de ces rayons dans la circonstance actuelle; c'est une question à laquelle il est difficile de répondre. Cependant comme les effets sont presque nuls quand les surfaces des lames sont très nettes et parfaitement décappées, il pourrait se faire que les effets produits, quand elles ne sont pas dans cet état, fussent dus à l'action des rayons chimiques sur des corpuscules d'une ténuité extrême qui adhèrent aux surfaces. La nature des corpuscules étant inconnue, on est conduit naturellement à rechercher d'abord l'influence que peut exercer sur le phénomène la présence de corps inaltérables à la lumière, tels que le charbon et divers oxides métalliques placés sur les lames en couches très minces. Alors, dans ce cas, bien loin d'avoir une augmentation d'effets lorsqu'on expose les lames ainsi recouvertes à la radiation solaire, on a plutôt une diminution, résultat inverse de ce qui devait se passer si le phénomène était purement calorifique, les corps mis sur les lames de platine ayant un pouvoir absorbant plus fort sur le platine.

» J'ai opéré aussi avec des lames de métaux oxidables.

» *Lames de laiton.* — Des lames de laiton bien décappés ont été mises dans l'appareil à compartiment qui renfermait de l'eau ordinaire aiguisée de quelques gouttes d'acide nitrique; on a obtenu un courant de 4 à 5 degrés, lors de l'exposition aux rayons solaires; alors on a fait passer un courant électrique par les deux lames servant d'électrodes; la lame positive s'est oxidée, tandis que l'autre est restée brillante; alors

on les a exposées successivement à la lumière solaire , la lame brillante s'est comportée comme avant , c'est-à-dire qu'elle a pris au liquide l'électricité positive , tandis que la lame oxidée est devenue fortement négative : ayant interverti l'ordre des lames , quand elles servaient d'électrodes , les résultats ont encore été les mêmes ; une des lames oxidées ayant été mise successivement dans les rayons colorés du spectre solaire , a donné :

Rayons du spectre.	Intensité du courant par première impulsion.
Rouges.....	1°
Orangés.....	"
Jaunes.....	2
Verts.....	4
Bleus.....	2
Indigo .....	"
Violetes.....	0

» *Lames d'argent.* — Des lames d'argent parfaitement décapées ont été mises dans l'appareil à compartiment rempli d'eau acidulée par l'acide sulfurique : exposées successivement à la radiation solaire , elles ont donné un courant de 1 à 2 degrés ; la lame exposée était négative par rapport au liquide : en opérant avec les mêmes lames qui avaient servi d'électrodes et exposant à la radiation solaire la lame positive ou oxidée , le courant n'a pas été plus intense.

» Cette faible action pouvant être négligée , j'ai déposé sur les lames d'argent des vapeurs de brome , d'iode et du chlore. Avec une couche épaisse de vapeur d'iode , répandu sur la lame , on a obtenu un courant assez intense , dirigé dans un sens tel , que la lame exposée au soleil prenait au liquide l'électricité négative , résultat qui annonçait l'action de l'iode sur l'argent ; quand la couche d'iode était très mince , on avait un courant électrique allant en sens inverse , ce qui indiquait une action chimique inverse de la précédente ; par première impulsion à la lumière diffuse , le courant obtenu dans une expérience , produisait une déviation de 45 degrés.

» Quand on emploie du brome au lieu d'iode , le courant qui est assez fort a toujours lieu de manière que la lame exposée est négative par rapport au liquide.

» Ces courants n'ont que peu de durée , car une exposition de quelques instants à la radiation atmosphérique suffit pour effectuer complètement la réaction du brome et de l'iode sur l'argent.

» Avec le chlore, le courant a été si peu marqué, que l'effet n'est pas différent de celui que l'on obtient avec les lames de platine seules.

§ II. *Courants électriques développés par la décomposition du chlorure, bromure et iodure d'argent, sous l'influence de la lumière solaire.*

» Lorsque le chlorure d'argent est exposé à la lumière, il perd de son chlore et se change en sous-chlorure ; d'un côté, ce composé n'étant pas conducteur de l'électricité, lorsqu'il est en masse, et le devenant quand il est en couche très mince, il s'ensuit que l'on peut observer les effets électriques produits sur ce corps par la radiation solaire. Pour cela on l'étend, quand il est nouvellement préparé, sur une lame de platine plongée dans l'eau rendue conductrice par l'addition de quelques gouttes d'un acide, d'acide nitrique, par exemple ; dès l'instant que la lame est exposée aux rayons solaires, ou même à la lumière diffuse, le chlorure noircit et l'aiguille du galvanomètre se dévie de plusieurs degrés dans un sens qui annonce que la lame est positive ; résultat facile à expliquer : le chlorure, en se décomposant, prend l'électricité positive qu'il transmet à la lame métallique avec laquelle il est en contact, tandis que le liquide prend l'électricité négative. On ne peut opérer ici avec une lame d'argent, attendu que la réaction du chlore, qui provient de la décomposition du chlorure sur l'argent, produit un courant en sens inverse de celui qu'on étudie. Une lame d'or se comporte de la même manière qu'une lame de platine.

» Le meilleur procédé pour étendre le chlorure d'argent sur la lame, est de le déposer dessus quand il est encore humide et de faire chauffer doucement la lame dans l'obscurité ; l'adhérence du chlorure est telle, qu'il ne tombe pas, quelle que soit la position que l'on donne à la lame dans le liquide.

» Le bromure d'argent, qui se décompose à la lumière plus vite que le chlorure, donne aussi un courant plus intense. Pour comparer les effets produits par la radiation sur le chlorure et le bromure, on a recouvert deux lames de platine, chacune de 4 centimètres carrés de surface, l'une de chlorure, l'autre de bromure d'argent ; ces lames ayant été mises dans l'appareil à compartiment, on a eu à la lumière diffuse, 15 degrés de déviation avec le chlorure, et 26 degrés avec le bromure. Le bromure d'argent, dans les premiers instants, a chassé l'aiguille à 55 degrés, à l'instant où l'on a fait tomber dessus un rayon solaire ; dans une autre expérience ; le

bromure d'argent , à la lumière diffuse , a donné par première impulsion , une déviation de - 5 degrés.

» Mais une différence qui caractérise ces deux corps , c'est que le chlorure donne pendant très long-temps un courant d'une égale intensité , et même au bout de deux heures d'exposition à la lumière solaire on a encore un courant sensible. Il n'en est pas de même avec le bromure ; après une exposition de dix minutes à la lumière diffuse , il a perdu presque toute sa faculté de donner un courant.

» L'iodure d'argent , qui ne change pas sensiblement de couleur à la lumière , donne néanmoins , dans les mêmes circonstances , un courant presque aussi intense que celui du chlorure ; cependant il n'est pas constant pendant aussi long-temps. Ce courant , produit par l'iodure d'argent , annonce qu'il se change en sous-iodure , à l'action de la lumière. Il est très probable que dans l'explication des phénomènes relatifs à la production des dessins photogéniques faits par M. Daguerre , il faut avoir égard à cette transformation. Du reste nous y reviendrons plus tard. Cette propriété du chlorure d'argent de donner un courant assez constant pendant un certain temps , permet de s'en servir pour déterminer les rapports des nombres de rayons chimiques qui traversent les écrans , ainsi que la distribution des rayons qui influent sur le chlorure d'argent dans le spectre solaire. Voici les résultats de deux expériences :

Écrans.	Nombre des rayons.	Rayons du spectre.	Intensité du courant.
Sans écrans.....	100	Rouges	} ..... 0
Verre blanc.....	66	Orangés	
Verre violet .....	53	Jaunes	
— bleu .....	40	Verts .....	trace
— vert	} ..... 0	Bleus .....	0°,75
— jaune		Indigo .....	1°
— rouge		Violetes .....	3°
		Rayons au-delà du violet..	3°

» En résumé ce Mémoire met en évidence les faits suivants :

» 1°. Des rayons qui accompagnent les rayons les plus réfrangibles de la lumière solaire , font éprouver à des lames métalliques plongées dans un liquide , une action telle , qu'il en résulte des effets électriques auxquels on ne peut attribuer une origine calorifique.

» 2°. La décomposition du chlorure , du bromure et de l'iodure d'argent sous l'influence de la lumière , produit des effets électriques qui peuvent servir à déterminer le nombre des rayons chimiques actifs.

» On voit donc que lorsqu'on veut employer les effets électriques produits dans la réaction de deux dissolutions l'une sur l'autre , pour étudier cette réaction sous l'influence de la lumière , il faut avoir égard à l'action de la radiation solaire sur les lames métalliques employées , dont l'effet peut être séparé facilement de l'effet total , en opérant avec l'appareil rempli successivement des deux liquides. Du reste , dans un autre Mémoire, je reviendrai sur la distinction de ces deux effets. »