

高等学校教材

# X射线衍射技术

潘峰 王英华 陈超 编



化学工业出版社

高等学校教材

# X射线衍射技术

潘峰 王英华 陈超 编



化学工业出版社

·北京·

《X射线衍射技术》系统地阐述了X射线的基本性质、晶体学基础，X射线与物质作用发生散射与衍射的理论，单晶与多晶材料的X射线衍射原理与实验方法，X射线衍射技术在材料微结构分析方面的应用等。书中反映了近年来X射线衍射领域的新成果，也介绍了非晶材料、高分子材料、薄膜材料的衍射技术以及同步辐射技术的应用。

《X射线衍射技术》可作为材料科学与工程类专业本科生教材，也可作为相关专业如物理、化学、生物、机械、核能工程等本科生和研究生的教学参考书，对从事X射线衍射工作的科研、测试人员也具有参考价值。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

X射线衍射技术/潘峰, 王英华, 陈超编. —北京: 化学工业出版社, 2016.10

高等学校教材

ISBN 978-7-122-27847-0

I. ①X… II. ①潘…②王…③陈… III. ①X射线衍射-高等学校-教材 IV. ①O434.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 191729 号

---

责任编辑: 窦臻林媛

装帧设计: 尹琳琳

责任校对: 边涛

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 26½ 字数 656 千字 2016 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

利用 X 射线衍射对材料进行分析,是人们认识物质微观结构的重要途径和权威方法之一。自 1912 年劳厄发现晶体 X 射线衍射以来, X 射线已被迅速用于单晶材料与多晶材料的结构分析之中。近年来,随着认识的深入、设备的发展和分析技术的进步, X 射线衍射技术被广泛应用于材料微结构分析的各个方面,如物相分析,点阵参数测定,宏观残余应力、微观应力与微晶尺寸的测定,织构表征,高分子与非晶物质的分析,薄膜、纤维等低维材料的分析等,为 X 射线衍射技术增添了更为强大的生命力,使其在材料科学、物理、化学、生物、制药、信息等领域发挥着不可替代的作用。

本书从 X 射线衍射技术的应用原理出发,介绍了 X 射线技术的发展历程与 X 射线的基本性质以及 X 射线衍射的晶体学基础,详细阐述了 X 射线与物质作用发生散射的相关理论,进而推导出 X 射线衍射的理论强度,并基于作者及其合作者多年来在教学与研究工作中的认识与体会,分章节介绍了 X 射线衍射技术在实际材料分析过程中的应用原理与实例,以期对读者掌握 X 射线衍射技术的相关理论、从事相关的分析工作有所帮助。

全书共 16 章。第 1 章为绪论,介绍 X 射线衍射技术的发展历程与应用背景;第 2 章为 X 射线的基本性质,包括 X 射线的波粒二象性、X 射线的产生和谱学特性以及与物质的相互作用等;第 3 章为晶体学基础,为探讨 X 射线在晶体中的衍射现象提供基本的晶体学知识;第 4 章为 X 射线的散射、干涉与衍射,为整个 X 射线衍射的核心理论基础,详细阐述了 X 射线与物质发生相互作用时的散射强度与方向,推导出干涉方程、布拉格定律以及点阵消光规律;第 5 章为衍射线的强度分析,包括实际小晶体和多晶体衍射强度的分析以及实际实验中影响衍射强度的因素;第 6 章为多晶体衍射信息的获取方法,包括早期应用的德拜法的分析原理与过程,后续发展并广泛应用的衍射仪的原理与构造,多晶衍射的制样和测试过程,以及衍射信息的处理与校正;第 7 章为单晶体衍射信息的获取方法,阐述了劳厄法获取单晶衍射信息的原理、过程与应用,并结合技术的发展,介绍了用于单晶衍射分析的四圆单晶衍射仪以及二维面探测器;第 8 章为物相分析,介绍了定性相分析、定量相分析以及计算机进行全谱拟合和结构精修的原理与过程;第 9 章为点阵常数的精确测定,阐明了点阵常数测定的基本原理,并讨论了衍射仪法的误差来源与消除方法;第 10 章为宏观应力的测定,分析了宏观应力的测试原理和衍射仪法测试的过程;第 11 章为微晶尺寸与微观应力的测定,包含测定微晶尺寸和微观应力的方法以及二者对衍射线贡献的分离方法;第 12 章为织构的测定,介绍了织构的表征方式与测试过程;第 13 章为薄膜材料分析,介绍了针对薄膜样品所发展出来的一系列测试方法;第 14 章为高分子材料分析,分析了 X 射线衍射技术在高分子材料结构分析中的应用;第 15 章为非晶材料分析,介绍

了非晶材料 X 射线散射分析的原理与过程；第 16 章为同步辐射的应用，以实际研究为例，介绍了同步辐射技术在材料分析中的应用。

本书的撰写得到了国内材料科学许多专家学者的参与和支持，其中包括清华大学曾飞副教授、宋成副教授、刘雪静博士。此外，须感谢王英华先生等编著的《X 光衍射技术基础》一书为本书的编著提供了诸多参考，同时也要感谢清华大学材料科学与工程研究院中心实验室的陶琨先生、苗伟副教授为本书提供了不少的素材与数据，给予我们很大的支持。刘雪静博士、博士生李凡等为本书的审稿和编辑做出重大贡献。

本书介绍的部分研究成果是作者及其合作者在“973”计划、“863”计划、国家自然科学基金、教育部重大项目、清华大学教改项目的大力支持下完成的。作者在此谨向所有给予支持的学者、朋友致以诚挚的感谢。

由于对内容的理解有限，书中难免有不妥之处，恳请读者批评指正。

编者

2016 年 6 月

# 目录

CONTENTS

## 1

### 第1章 绪论

---

参考文献 5

## 2

### 第2章 X射线的基本性质

---

2.1 X射线的本质 6

2.1.1 X射线的波动性 7

2.1.2 X射线的粒子性 8

2.1.3 X射线的一般性质 8

2.2 X射线的产生 9

2.2.1 X射线管 10

2.2.2 X射线仪 12

2.3 X射线谱 13

2.3.1 连续X射线谱 13

2.3.2 特征X射线谱 15

2.4 X射线与物质的相互作用 18

2.4.1 X射线的吸收 19

2.4.2 X射线的减弱规律 20

2.4.3 吸收限的应用 22

2.5 X射线的探测与防护 24

2.5.1 X射线的探测 24

2.5.2 X射线的防护 25

思考与练习题 25

参考文献 26

## 3

### 第3章 晶体学基础

---

3.1 晶体结构与空间点阵 27

- 3.1.1 晶体结构概述 27
- 3.1.2 空间点阵 28
- 3.1.3 阵矢 30
- 3.1.4 阵胞 31
- 3.1.5 空间点阵的种类 32
- 3.1.6 晶胞与晶体结构 35
- 3.2 晶面和晶向指数 37
  - 3.2.1 阵胞中的点 37
  - 3.2.2 阵胞内的直线 38
  - 3.2.3 阵胞中的平面 39
  - 3.2.4 晶胞内的等价点、晶向和晶面 40
  - 3.2.5 六方晶系中的晶面指数 40
  - 3.2.6 晶面间距 43
- 3.3 晶体中的对称操作与对称元素 43
  - 3.3.1 宏观对称操作与对称元素 44
  - 3.3.2 微观对称操作与对称元素 48
- 3.4 点群与空间群 51
  - 3.4.1 点群的概念 51
  - 3.4.2 点群符号 52
  - 3.4.3 空间群的概念与符号 56
  - 3.4.4 空间群图表简介 57
- 3.5 晶体的投影 58
  - 3.5.1 球面投影 59
  - 3.5.2 极射投影 60
  - 3.5.3 吴氏网与标准投影 61
- 3.6 倒易点阵 70
  - 3.6.1 倒易点阵的概念 70
  - 3.6.2 倒易点阵与正点阵之间的倒易关系 72
  - 3.6.3 利用倒易矢量计算晶面间距与晶面夹角 75
  - 3.6.4 晶带与倒易面 77
- 思考与练习题 79
- 参考文献 82



## 第4章 X射线的散射、干涉与衍射

- 4.1 单个电子对X射线的散射 83
  - 4.1.1 相干散射 83
  - 4.1.2 非相干散射 87

- 4.2 散射线的干涉 88
  - 4.2.1 相位差与散射矢量 88
  - 4.2.2 合成振幅与强度 89
- 4.3 单个原子对 X 射线的散射 92
  - 4.3.1 单电子原子的散射 93
  - 4.3.2 多电子原子的散射 94
- 4.4 原子群体的散射 97
  - 4.4.1 散射振幅与强度 97
  - 4.4.2 多原子气体与“粉尘”的散射 98
- 4.5 晶体的衍射 101
  - 4.5.1 晶胞对 X 射线的散射 102
  - 4.5.2 小晶体的衍射 103
- 4.6 X 射线的衍射方向 106
  - 4.6.1 干涉方程 107
  - 4.6.2 布拉格定律 107
  - 4.6.3 厄瓦尔德图解 109
- 4.7 结构因子与消光条件 111
  - 4.7.1 点阵消光与结构消光 111
  - 4.7.2 点阵消光条件 112
  - 4.7.3 结构消光条件 113
  - 4.7.4 加权倒易点阵 114
- 4.8 获得衍射线的方法概述 116
  - 4.8.1 连续谱 X 射线 117
  - 4.8.2 转动晶体法 117
  - 4.8.3 发散 X 射线束 118
  - 4.8.4 粉末多晶法 119
- 思考与练习题 120
- 参考文献 121



## 第5章 衍射线的强度分析

- 5.1 晶体的嵌块结构 122
- 5.2 实际小晶体的衍射积分强度 123
- 5.3 多晶体的衍射线强度 126
- 5.4 影响衍射强度的因素 128
  - 5.4.1 洛伦兹因子 128
  - 5.4.2 吸收因子 128
  - 5.4.3 多重因子 132



- 5.4.4 温度因子 133
- 5.4.5 晶体结构的影响 134
- 5.4.6 消光的影响 135
- 5.4.7 粉末多晶法的积分强度与相对强度 136
- 5.5 衍射强度的计算实例 137
  - 5.5.1 列表计算衍射线的相对强度 137
  - 5.5.2 利用计算机计算衍射线的相对强度 138
- 思考与练习题 141
- 参考文献 141



## 第6章 多晶体衍射信息的获取方法

- 6.1 德拜法 142
  - 6.1.1 德拜法原理 142
  - 6.1.2 德拜相机 144
  - 6.1.3 德拜照片的计算与标定 145
  - 6.1.4 其他照相方法 148
- 6.2 衍射仪法 150
  - 6.2.1 测角仪 151
  - 6.2.2 探测器 153
  - 6.2.3 控制和数据处理系统 158
  - 6.2.4 晶体单色器 160
  - 6.2.5 衍射仪 161
- 6.3 衍射图样的获得 164
  - 6.3.1 试样制备要求 164
  - 6.3.2 衍射全图的获得 165
  - 6.3.3 单峰测试 166
- 6.4 衍射信息的获取 167
  - 6.4.1 衍射线的线位 167
  - 6.4.2 衍射线的强度 169
  - 6.4.3 衍射线的宽度 170
- 6.5 衍射线的线形分析 172
  - 6.5.1 实测线形与真实线形 172
  - 6.5.2  $K_{\alpha}$  双线的分离 173
  - 6.5.3 吸收、温度和角因子的校正 178
  - 6.5.4 仪器因数的校正 180
- 思考与练习题 186
- 参考文献 187



## 第7章 单晶体衍射信息的获取方法

### 7.1 劳厄法 188

7.1.1 劳厄法照相 188

7.1.2 劳厄照片的特征 190

### 7.2 劳厄法的应用 191

7.2.1 单晶取向的测定 191

7.2.2 透射劳厄法测定单晶取向 193

7.2.3 背射劳厄法测定单晶取向 195

7.2.4 单晶体的定向切割 198

7.2.5 塑性变形的研究 200

### 7.3 四圆单晶衍射仪法 203

7.3.1 四圆单晶衍射仪简介 203

7.3.2 四圆单晶衍射仪的晶体结构分析过程 205

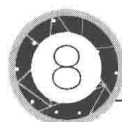
7.3.3 四圆单晶衍射仪的衍射几何 205

7.3.4 衍射几何转换矩阵 207

### 7.4 二维面探测器 210

思考与练习题 212

参考文献 212



## 第8章 物相分析

### 8.1 定性相分析 213

8.1.1 PDF 卡片 214

8.1.2 PDF 检索 215

8.1.3 定性相分析方法 217

### 8.2 定量相分析 221

8.2.1 外标法 222

8.2.2 内标法 223

8.2.3 自标法 225

8.2.4 其他方法举例 229

### 8.3 衍射全谱拟合法与 Rietveld 结构精修 229

8.3.1 全谱拟合的原理 230

8.3.2 Rietveld 方法中的拟合函数 232

8.3.3 Rietveld 结构精修步骤 234

8.3.4 Rietveld 定量相分析方法 235

思考与练习题 237

## 9

### 第9章 点阵常数的精确测定

---

- 9.1 基本原理 238
- 9.2 衍射仪法的主要误差 240
  - 9.2.1 测角仪引起的误差 240
  - 9.2.2 试样引起的误差 242
  - 9.2.3 其他误差 243
- 9.3 外推法消除系统误差 244
  - 9.3.1 外推法原理 244
  - 9.3.2 外推函数的选择 245
  - 9.3.3 外推判据 246
  - 9.3.4 柯亨最小二乘法 248
- 思考与练习题 249
- 参考文献 249

## 10

### 第10章 宏观应力的测定

---

- 10.1 基本原理 250
  - 10.1.1 应力-应变关系 250
  - 10.1.2 X射线衍射方法测定应力的原理 252
  - 10.1.3 表面应力状态的确定 254
  - 10.1.4 用X射线衍射方法测定应力的特点 254
- 10.2 衍射仪法测定宏观应力 256
  - 10.2.1 基本方法 257
  - 10.2.2 半聚焦法测应力 258
  - 10.2.3 平行光束法测应力 258
  - 10.2.4 边倾斜法测应力 259
  - 10.2.5 应力测试实例 260
- 思考与练习题 261
- 参考文献 261

## 11

### 第11章 微晶尺寸与微观应力的测定

---

- 11.1 微晶尺寸的测定 262
  - 11.1.1 微晶引起的宽化效应 262
  - 11.1.2 微晶尺寸的计算 263
  - 11.1.3 微晶尺寸的确定 264
- 11.2 微观应力的测定 266
  - 11.2.1 微观应力的倒易空间描述 267
  - 11.2.2 微观应力的计算 268
  - 11.2.3 微观应力的测定实例 269
- 11.3 微晶宽化和微观应力宽化的分离 269
  - 11.3.1 近似函数法 270
  - 11.3.2 傅里叶分析法 272
  - 11.3.3 方差分解法 277
- 思考与练习题 278
- 参考文献 278

## 12

## 第12章 织构的测定

---

- 12.1 织构及其表示方法 279
  - 12.1.1 织构与织构的分类 279
  - 12.1.2 织构的表示方法 281
- 12.2 正极图的获得 286
  - 12.2.1 照相法测正极图 286
  - 12.2.2 衍射仪法测正极图 289
- 12.3 反极图的获得与分析 297
  - 12.3.1 反极图的获得 297
  - 12.3.2 反极图数据的归一化处理 300
  - 12.3.3 各向异性的计算 303
- 12.4 极分布图的测定 305
  - 12.4.1 极分布图 305
  - 12.4.2 极分布图的测定 305
  - 12.4.3 回摆曲线的测定 307
- 思考与练习题 307
- 参考文献 308

## 13

## 第13章 薄膜材料分析

---

- 13.1 概述 309

- 13.2 薄膜分析中的常用 X 射线方法 310
  - 13.2.1 常规粉末衍射法 310
  - 13.2.2 掠入射 X 射线衍射 310
  - 13.2.3 小角 X 射线散射 312
  - 13.2.4 双晶衍射仪 313
- 13.3 掠入射 X 射线衍射 313
  - 13.3.1 掠入射 X 射线衍射全反射 314
  - 13.3.2 多层膜结构对 X 射线的反射 317
  - 13.3.3 薄膜性质对 X 射线反射率的影响 318
  - 13.3.4 X 射线反射测定薄膜厚度 321
- 13.4 薄膜生长取向的测定 322
  - 13.4.1  $\Phi$  扫描 322
  - 13.4.2 薄膜材料中极图的测定 323
- 思考与练习题 324
- 参考文献 325



## 第14章 高分子材料分析

---

- 14.1 高分子材料概述 326
  - 14.1.1 高分子晶体的特点 326
  - 14.1.2 高分子链段的组成及其堆砌结构 328
  - 14.1.3 高分子聚合物晶体结构模型 329
- 14.2 高分子聚合物结晶度的测定 331
  - 14.2.1 基本原理 331
  - 14.2.2 作图法 331
  - 14.2.3 Ruland 法 333
  - 14.2.4 拟合分峰法 335
  - 14.2.5 回归线法 337
- 14.3 高分子材料的小角 X 射线散射 338
  - 14.3.1 基本原理 339
  - 14.3.2 小角散射强度公式 340
  - 14.3.3 小角散射的实验技术与方法 348
  - 14.3.4 Guinier 作图法 352
- 思考与练习题 353
- 参考文献 353



## 第15章 非晶材料分析

---

- 15.1 非晶态及其结构描述 354
  - 15.1.1 非晶态 354
  - 15.1.2 径向分布函数 356
- 15.2 单原子系统的径向分布函数 357
  - 15.2.1 原子径向分布函数的表达式 357
  - 15.2.2 液体钠的径向分布函数 359
- 15.3 多元非晶系统的径向分布函数 360
  - 15.3.1 径向分布函数的有效电子密度表示法 360
  - 15.3.2 多元系统的全径向分布函数与偏径向分布函数 362
- 15.4 径向分布函数实验数据的处理 366
  - 15.4.1 实验数据的获得 366
  - 15.4.2 实验数据的处理 367
  - 15.4.3 径向分布函数的获得 370
- 15.5 测试实例 371
  - 15.5.1 Gd-Fe 系的径向分布函数 371
  - 15.5.2 炭黑的径向分布函数 372
- 思考与练习题 374
- 参考文献 374



## 第16章 同步辐射的应用

---

- 16.1 同步辐射 X 射线源 375
  - 16.1.1 同步辐射概述 375
  - 16.1.2 同步辐射光源的发展过程 377
  - 16.1.3 同步辐射装置的现状 378
- 16.2 X 射线吸收精细结构 379
  - 16.2.1 XAFS 基本原理 379
  - 16.2.2 近边谱 (XANES) 381
  - 16.2.3 扩展谱 (EXAFS) 384
- 思考与练习题 386
- 参考文献 387



## 附录

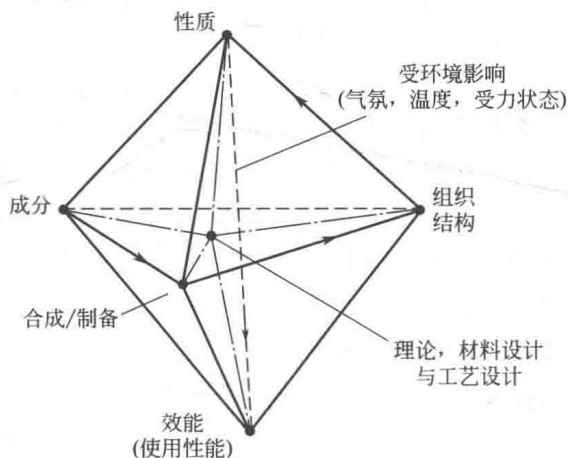
---

- 1. 国际相对原子质量表 388
- 2. 晶体结构资料 389
- 3. 某些化合物和固溶体的晶体结构 392

4. 某些元素的特征谱与吸收限波长 393
5. 钨的特征 L 谱线 394
6.  $K_{\alpha}$  双线分离度 ( $\theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1}$ ) 395
7. 质量吸收系数和密度 397
8. 原子散射因子  $f$  399
9. 原子散射因子在吸收限近旁的减小值  $\Delta f$  402
10. 洛伦兹-偏振因子  $\left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$  402
11. 德拜-瓦洛温度因子  $e^{- (B \sin^2 \theta) / \lambda^2}$  405
12. 米勒指数的二次式 405
13. 晶面间距与点阵参数的关系 406
14. 常用矢量关系与有关公式的证明 407
15. 高聚物结晶度计算公式反校正因子 408
16. 聚芳醚酮类聚合物 (PAEKs) 结晶度计算公式 410

X 射线是 1895 年德国物理学家伦琴 (W. C. Röntgen) 在研究阴极射线时发现的。由于当时对它的本质还不了解, 故称为 X 射线。1912 年, 德国物理学家劳厄 (M. von Laue) 利用晶体作为衍射光栅成功地观察到了 X 射线衍射现象, 为人类认识材料 (物质) 的微观结构开创了新的重要途径。

众所周知, 材料科学与工程是研究材料成分、结构、制备工艺与材料的性质及其应用之间关系的一门科学, 相应的, 成分 (composition)、组织结构 (structure)、合成与制备过程 (synthesis-processing)、性质 (properties) 及效能 (performance) 也被称作材料科学与工程的五个基本要素 (basic elements)。将五要素连接在一起, 便形成一个如图 1.1 所示的六面体。各个要素互为因果, 对应于同一成分的材料, 随受力状态、气氛、介质与温度的变化, 其结构和性能截然不同, 有时甚至是在同样的使用状态下, 由于制备路径的差异, 最终的性质可以大相径庭。例如, 碳元素的单质, 可以是世界上最软的材料石墨 (原子以层状六方排列), 也可以是世界上最硬的材料金刚石 (原子按四面体堆垛成面心立方结构), 还可以是纳米球 (60 个碳原子堆垛成足球形状)、纳米管甚至是 2011 年获得诺贝尔奖的石墨烯 (1~2 个原子层、原子按六边形排列)。而对于硅氧原子比同为 1:2 的  $\text{SiO}_2$ , 从高温到低温其原子排列有六种不同的结构, 其中, 石英晶体  $\alpha\text{-SiO}_2$  由于振动频率非常稳定等特性得以广泛应用于各类传感器, 但高品质的石英晶体因为六种原子排列方式间转变中的巨大压力无法采用高温熔体结晶法直接制备, 所以成为一段历史时期的重要战略物资, 直到材料科学家利用水热法合成出人工石英晶体, 这一局面才得以缓解。又例如, 人们在炼钢时, 利用不同的热处理制度, 可以将同一材料在马氏体、奥氏体之间转变而使之表现出不同的力学性能。



■ 图 1.1 材料科学与工程要素间的关系

在发现 X 射线衍射之前, 人们对材料内部结构的认识与观察局限于化学分析和光学显微镜分析。以钢铁材料为例, 化学分析能了解材料的化学组成, 分析出钢铁材料中碳、锰、硅、硫、磷、钒、钼、铬、镍等元素的含量, 但不能判断其原子排列与晶粒大小; 而光学显微镜可以观察到钢铁内部晶粒的存在, 但因受其物理光学极限分辨率 ( $\lambda/2$ , 即瑞利波长的



二分之一，可见光波长在 400~700nm 之间）的限制，仅能分辨点间距 200nm (0.2 $\mu$ m) 以上的微结构。

利用 X 射线衍射分析材料内部结构极大地推动了材料科学与工程、物理学、化学、生物学的发展，获得了极为丰富的成果。自 X 射线的发现者伦琴获得第一个诺贝尔奖（1901 年诺贝尔物理奖）以来，与 X 射线相关的技术不断问鼎诺贝尔物理和化学奖。例如 1914 年诺贝尔物理奖，德国物理学家劳厄（M. von Laue）发现 X 射线通过晶体时产生衍射现象，既可用于确定 X 射线的波长，又证明了晶体的原子点阵结构；1915 年诺贝尔物理奖，英国物理学家布拉格父子（W. H. Bragg 和 W. L. Bragg）成功用 X 射线分析了晶体结构；1917 年诺贝尔物理奖，英国物理学家巴克拉（C. G. Barkla）发现标识元素的次级 X 射线辐射；1924 年诺贝尔物理奖，瑞典物理学家西格班（K. M. G. Siegbahn）发现和研究 X 射线光谱学；1936 年诺贝尔化学奖，荷兰科学家德拜（P. Debye）研究偶极矩和 X 射线衍射方法。此外，还有许多诺贝尔奖的成果是利用 X 射线衍射技术来发现和发明的。

劳厄发现 X 射线衍射是 20 世纪物理学界一件有深远意义的大事，因为这一分析不仅说明了 X 射线是一种波长在埃量级（可见光波长是其 1000 倍以上）的电磁波，使人们对 X 射线的认识迈出了关键的一步，而且还第一次对晶体的空间点阵假说做出了实验验证，使晶体物理学发生了质的飞跃，这一发现是继佩兰（J. B. Perrin）的布朗运动实验之后，又一次从实验上证明原子存在的真实性。

1912 年，劳厄关于 X 射线衍射的论文发表之后不久，就引起了布拉格父子的关注。此前老布拉格就一直与巴克拉公开争论 X 射线的本性是粒子性还是波动性，布拉格一直主张粒子性。劳厄所发现的 X 射线衍射现象无疑增加了波动性的份量。老布拉格尝试用粒子性来解释劳厄照片未能取得成功，而小布拉格没有 X 射线属性的成见，成功领悟到劳厄照片是一种波的衍射效应，并注意到了劳厄利用固定波长对闪锌矿晶体衍射照片所作的定量分析中存在的一些问题，即某些预测的衍射斑并未出现在照片上。经过反复研究，他摆脱了劳厄的特定波长的假设，利用原子面反射的概念成功地解释了劳厄的实验事实，并提出了解释 X 射线晶体衍射形成的著名的布拉格方程：

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

式中， $\lambda$  为 X 射线的波长； $\theta$  为 X 射线与参与衍射晶面（原子面）间的夹角（衍射角）； $d$  为参与衍射的晶面的间距； $n$  为整数。

小布拉格还定量地解释了晶体内部原子排列方式与衍射斑点强度间的关系。随即利用 X 射线衍射完整地分析了碱金属卤化物的晶体结构。其间老布拉格转向研究 X 射线衍射现象，成功设计出 X 射线分光计，研究了 X 射线光谱分布、波长与普朗克常数等。在布拉格父子通力合作下，到 1913 年年底，他们已把晶体结构分析问题总结成了标准的步骤，至此 X 射线晶体分析成为一门崭新的分析技术。

1916 年，德拜（P. Debye）和谢乐（P. Scherrer）首次提出 X 射线多晶衍射技术，也称 X 射线粉末衍射技术。当时正值第一次世界大战，信息交流受阻，美国科学家赫尔（A. Hull）在 1917 年又独立提出了这一方法。所谓多晶衍射或粉末衍射是相对于单晶体衍射技术来命名的，在单晶衍射技术中，被分析的物体是一个单晶材料，而在多晶衍射中被分析的样品是细小的粉末材料，每个粉末既可以是一个小的单晶体，也可以是由多晶组成的聚集体。粉末衍射技术利用单色 X 射线照射多晶体成功地解析了多晶材料的晶体结构。到 20 世纪 30 年代中期，哈纳沃特（D. Hanawalt）、里恩（H. Rinn）和弗雷维尔（L. K. Frevel）