

범밀도함수론을 이용한 정방정계-HfO₂/Si의 계면 층 구조 연구

김대희^a · 서화일^b · 김영철^{a*}

^a한국기술교육대학교 신소재공학과, 천안 330-708

^b한국기술교육대학교 정보기술공학부, 천안 330-708

(2008년 10월 14일 받음, 2008년 12월 1일 수정, 2009년 1월 13일 확정)

본 연구는 정방정계-HfO₂/Si 초격자의 계면 층 구조를 범밀도함수론 (density functional theory)을 이용하여 계산하였다. 입방정계-HfO₂는 Si 기판과 에피택시 접합을 위하여 *a*와 *b* 축의 길이가 증가되면 *c* 축의 길이가 2 % 감소하여 정방정계 구조가 되었다. 정방정계-HfO₂와 Si 기판의 말단층에 따라서 8 개의 계면 층 모델이 생성되었다. 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (004)_{3/4} 초격자구조가 에너지 관점에서 가장 안정하였고, 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (002) 초격자구조는 가장 불안정하였다. 에너지 관점에서 가장 불안정한 구조의 경우, 정방정계-HfO₂의 계면에 존재하는 2 개의 산소 원자가 Si 기판으로 이동하여 정방정계-HfO₂ 초격자구조에 2 개의 산소 공공이 생성되었다.

주제어 : DFT calculation, Interface layer, 입방정계-HfO₂, 정방정계-HfO₂

I. 서 론

금속산화막 반도체 전계 효과 트랜지스터 (MOSFET) 소자의 고속 구현과 저전력을 위해서 소자의 크기가 점점 감소되고 있다. 하지만 현재까지 50년 동안 사용되어 왔던 게이트 유전체 (gate dielectric) 물질인 실리카 (silica, SiO₂)의 두께가 동시에 감소되면서 캐리어 (carrier)의 터널링 (tunneling)에 의한 누설 전류 (leakage current)가 증가하여 소자의 특성을 저하시킨다. 이를 개선하기 위하여 높은 효율을 갖는 하프늄 (hafnium, Hf) 기반의 소자가 연구 중이고, 실제 65 nm 노드에서 45 nm 노드로 기술이 전환되면서 게이트 유전막으로 하프니아 (hafnia, HfO₂)가 사용되고 있다 [1-6]. Hf을 기반으로하는 물질 중에 가장 연구가 많이 되고 있는 HfO₂는 지르코니아 (zirconia, ZrO₂)와 유사한 high-*k* 물질이며, 또한 고효율을 내기 위한 중요한 물질로 주목받고 있다 [8-10]. HfO₂는 Si 기판 위에 증착되면 열역학적으로 안정한 물질이나, 실리사이드 (silicide), silica, 또는 실리케이트 (silicate)와 같은 원치 않는 계면 상이 생긴다 [10-16]. HfO₂에서 산소 공공 (oxygen vacancy)과 침입형 점 결함이 계면에서 편석

(segregation)되는 것은 계면 상변태와 같은 메커니즘을 증명한다 [17].

HfO₂는 단단한 물질로 넓은 밴드갭 (bandgap)을 가지며 [18-19], 대표적으로 단사정계 (monoclinic), 정방정계 (tetragonal), 입방정계 (cubic) 구조를 갖는다. 세 가지 구조는 온도에 의존하여 상변태가 일어난다. 단사정계 (*a* = 5.117 Å, *b* = 5.175 Å, *c* = 5.291 Å, baddeleyite, C5/2*h* 또는 *P*2₁/*c*) 구조는 상온에서 가장 안정한 구조이며, 정방정계 (*a* = 3.64 Å, *c* = 5.29 Å, *D*15/4*h* 또는 *P*4₂/*nm*) 구조는 2000 K 이상에서, 입방정계 (*a* = 5.08 Å, *C*5/5*h* 또는 *Fm*3*m*) 구조는 2870 K 이상에서 안정하다 [18].

C. Tang 등은 HfO₂/Si 구조에서 산소 공공의 확산을 *ab-initio* 방법으로 연구하였다 [20]. C. Tang 등의 연구에서 사용된 초격자구조는 정방정계-와 단사정계-HfO₂/Si (001)이다. 하지만 HfO₂와 Si의 말단층 (terminating layer)이 (001) 면인 경우에 대해서만 고려되었다. 본 연구에서는 말단층의 종류에 따라서 여러 종류의 입방정계-HfO₂/Si 계면 모델을 제시하고, 범밀도함수론으로 최적의 계면 모델을 도출하였다.

* [전자우편] yckim@kut.ac.kr

II. 계산방법

본 연구는 projector augmented wave (PAW) 포텐셜 (potential)과 generalized gradient approximation (GGA)을 포함한 Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP) 코드를 사용하였다 [21-25]. 전자의 바닥 상태 계산은 residual minimization method direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)를 사용하였다 [26-27]. 사용된 cut off 에너지는 500 eV이고, k-point mesh는 Monk-horst pack이 사용된 $4 \times 4 \times 4$ (벌크 구조 계산)와 $4 \times 4 \times 1$ (진공이 포함된 slab 구조 계산) 크기이다. 0.05 eV의 smearing factor가 포함된 반도체와 부도체 재료에 적합한 Gaussian 법을 사용하였다.

문헌값으로부터 입방정계-HfO₂ 단위 격자를 계산하고, 최적화된 입방정계-HfO₂ 단위 격자를 Si 기판과의 에피택시 접합 (epitaxy contact)이 되도록 하기 위하여 *a*와 *b* 축의 길이를 7.81 % 증가시켰고, 그에 따른 응력 에너지를 완화하기 위해 *c* 축의 길이를 조절하였다. 입방정계-HfO₂와 Si의 말단층의 종류에 따라서 각각 2 개와 4 개의 표면 모델을 생성하고, 각각의 표면 모델을 접합하여 20 Å의 진공이 포함된 정방정계-HfO₂/Si 초격자구조 계면모델을 만들었다. 계산을 통하여 에너지 관점에서 안정한 구조, 계면층의 두께, 그리고 계면에 위치한 원자들의 거동을 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

입방정계-HfO₂는 Si 기판과의 에피택시 접합을 위해서 *a*와 *b* 축의 길이가 증가되어야 한다. 입방정계-HfO₂의 *a*와 *b* 축의 길이가 Si 기판의 격자 상수와 같은 5.467 Å (7.81 %)으로 증가하였을 때 Si 기판과 에피택시 접합을 이룬다. *c* 축의 길이가 벌크일 때의 값 (5.071 Å)에서 2 % 감소한 4.975 Å 일 때, 에너지 관점에서 가장 안정하였다 (Fig. 1). 이와 같이 변형된 정방정계-HfO₂의 에너지는 -29.87 eV/molecule으로 안정화된 입방정계-HfO₂의 단위 격자의 에너지인 -30.37 eV/molecule보다 0.5 eV/molecule 불안정하였다. 이는 Si 기판과 에피택시 접합으로 입방정계-HfO₂이 정방정계-HfO₂로 변형되어 박막 내부에 응력 에너지가 증가하였기 때문이다.

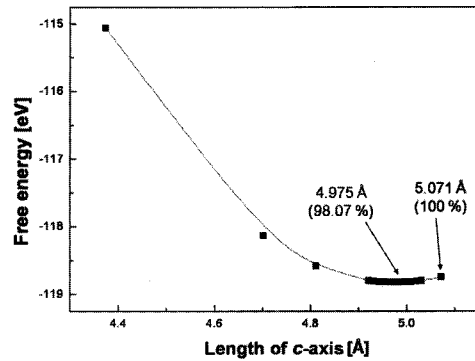


Figure 1. Free energy variation as a function of *c*-axis length in HfO₂ unitcell.

Fig. 2 (a)는 입방정계-HfO₂의 단위 격자를 보여준다. Hf 원자는 면심입방구조 (face centered cubic)로 존재하며, O 원자는 tetrahedral site에 존재한다. 본 연구에서 사용된 입방정계-HfO₂의 계면의 말단층은 (004)_{1/4}와 (004)_{3/4}이다. 이는 HfO₂가 Si 기판과 접합되었을 때 Hf 원자 층 ((001) 또는 (002) 면)보다 O 원자 층이 계면에 존재

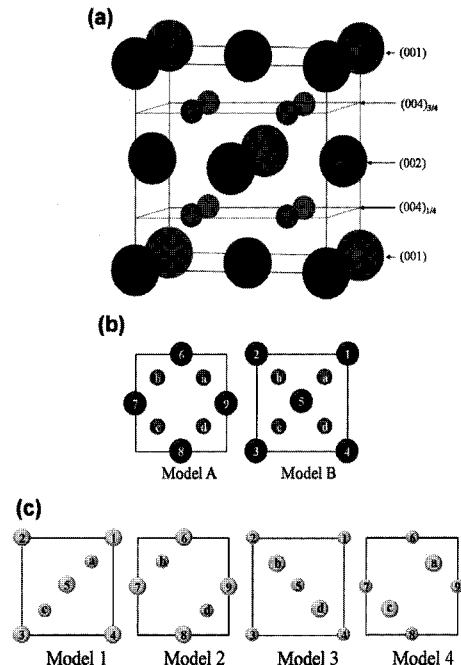


Figure 2. (a) The perspective view of cubic-HfO₂. (004)_{1/4} and (004)_{3/4} indicate the oxygen terminating planes when the unitcell is cut by 1/4 and 3/4. The planar views of (b) tetragonal-HfO₂ and (c) Si substrate along [00-1] direction. The sphere size indicates the position of *c*-axis. Black, dark grey, and light grey spheres are Hf, O, and Si atoms, respectively.

하는 것이 에너지 관점에서 안정하기 때문이다 [20]. 입방정계-HfO₂ 구조가 Si 기판과 에피택시 접합이 되면 정방정계-HfO₂가 되고, 정방정계-HfO₂와 Si 기판의 말단층의 종류에 따라서 다른 구조의 계면이 형성된다. Fig. 2 (b)는 정방정계-HfO₂의 모델로 단위 격자에서 c 축의 1/4과 3/4 면을 계면의 말단층으로 했을 때의 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4}와 (004)_{3/4} 구조를 보여준다. 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4} 구조에서 계면의 다음 층은 (002) 면이고, 정방정계-HfO₂ (004)_{3/4} 구조의 경우에는 (001) 면이 계면의 다음 층으로 존재한다. Si 기판은 (001), (002), (004)_{1/4}, (004)_{3/4} 면에 의해 4 개의 모델이 생성된다 (Fig. 2 (c)). 즉, Si 기판의 모델은 단위 격자에서 c 축의 1/1, 1/2, 1/4, 3/4 면을 계면의 말단층으로 했을 때이다. 본 연구에서는 정방정계-HfO₂와 Si 기판의 각각 2 개와 4 개의 표면 모델을 생성하였으며, 두 구조의 모델을 1×1×2 초격자구조로 확장시킨 후 접합하여 1×1×2 정방정계-HfO₂/1×1×2 Si 초격자구조를 만들었다.

Fig. 3은 정방정계-HfO₂/Si 초격자구조의 계면 모델에 따른 에너지와 두 초격자구조 사이의 계면 두께를 보여준다. 모델 XY에서 X는 정방정계-HfO₂의 모델, 그리고 Y는 Si 기판의 모델이며, 두 모델의 순서는 [00-1] 방향이다. 두 초격자구조의 말단층의 종류에 따라서 8 개의 계면 모델이 생성되지만, 모델 A1-4는 모델 B1-4와 동일하므로 결론적으로 4 개의 계면 모델이 생성된다. 모델 A2와 B1을 제외한 나머지 동일 계면 구조를 갖는 모델 (A1-B2, A3-B4, A4-B3)들은 에너지와 계면 두께가 거의 같다. 모

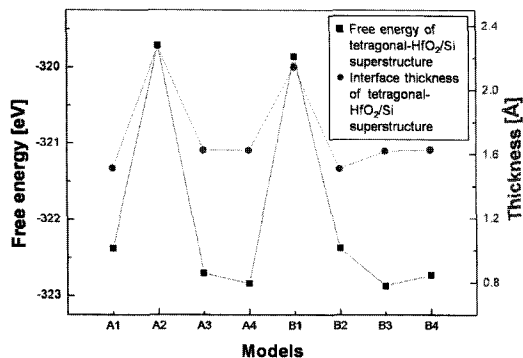


Figure 3. Free energy and interface thickness between tetragonal-HfO₂/Si and Si as a function of each superstructure. Model XY represents tetragonal-HfO₂ model (X) on top of Si model (Y).

델 A2와 B1 계면 구조의 에너지와 계면 두께의 차이는 계산 오차로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 계면 모델 A1-4의 구조에 대해서 계산하였다. 1×1×2 정방정계-HfO₂/1×1×2 Si 초격자구조에서, 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (004)_{3/4} 초격자구조 (모델 A4)가 에너지 관점에서 가장 안정하였고 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (002) 초격자구조 (모델 A2)가 가장 불안정하였다. 이 두 계면 모델은 참고문헌 [20]에서 제시한 b와 a 모델과 같은 것으로 결과가 거의 동일하였고, 본 논문에서는 상기 2 개의 모델 사이의 에너지를 갖는 추가적인 2 개의 모델을 평가하였다. 에너지 관점에서 가장 불안정한 모델 A2의 두 초격자구조 계면 두께가 2.27 Å으로 다른 모델보다 가장 두꺼웠다. 모델 A2의 경우, 두 초격자구조 계면 두께는 Si-O-Si 결합을 한 O 원자 (O_{1a}, O_{1c})와 계면에서 Hf 원자와 결합한 다른 2 개의 O 원자 (O_{1b}, O_{1d}) 사이의 거리이다. 에너지 관점에서 가장 안정한 모델 A4에서, 두 초격자구조 계면 두께는 1.62 Å으로 벌크 입방정계-HfO₂ 구조의 Hf-O 면간 거리 (1.27 Å)보다 크다. 이는 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4}의 O 원자 (O_{1a}, O_{1c})와 Si (004)_{3/4}의 Si 원자 (Si_{-1a}, Si_{-1c}) 사이의 거리와 관련된다. [00-1] 방향으로 이동한 O_{1a} 또는 O_{1c} 원자와 Si_{-1a} 또는 Si_{-1c} 원자의 거리는 silica의 Si-O 결합 길이 (1.61 Å)와 유사한 1.62 Å으로 silica와 유사한 Si-O 결합 길이를 나타내었다 [28]. M_{ij} (M = Hf, O, Si)에서 i는 계면으로 멀어지는 층의 순서 (양수는 [001] 방향, 음수는 [00-1] 방향)이고 j는 i 층에 존재하는 원자의 위치이다.

Fig. 4는 에너지 관점에서 가장 불안정한 구조인 A2 구

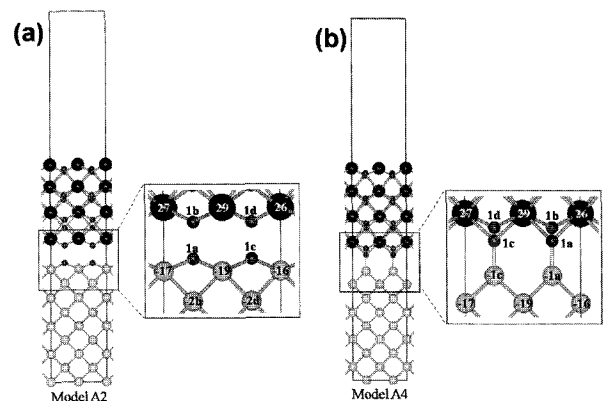


Figure 4. The planar views of (a) tetragonal-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (002) (model A2) and (b) tetragonal-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (004)_{3/4} (model A4) along [100] direction.

조와 가장 안정한 구조인 모델 A4를 보여준다. Si 모델에 따라서 계면에 위치한 O 원자가 다르게 이동하는 것을 알 수 있고, 또한 O 원자에 의하여 정방정계-HfO₂/Si의 안정한 구조가 결정된다. 에너지 관점에서 가장 불안정한 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (002) 초격자구조 (모델 A2)인 경우, 계면에 위치한 2 개의 O 원자 (O_{1a}, O_{1c})가 Si (002)의 Si 원자 (Si₋₁₆, Si₋₁₉ 또는 Si₋₁₇, Si₋₁₈)와 결합하여 Si-O-Si를 형성하고 있다 (Fig. 4 (a)). 이 때의 Si-O 결합 길이는 2.02 Å이고 Si-O-Si 결합 각도는 147.14° 이다. 모델 A2에서 Si-O의 결합 길이는 계면에 존재하는 Si 원자가 Si 단위 격자의 (002) 면에 존재하여 silica의 Si-O 결합 거리보다 떨어진 것으로 판단된다. 하지만 모델 A2의 Si-O-Si 결합 각도는 silica의 결합 각도 (144°)와 유사하다. 또한 Si-O-Si 결합에 의하여 계면에 존재하는 Si 원자는 벌크의 배위수와 동일하게 되어 에너지 관점에서 안정하게 되었지만, Si (002)의 계면으로 이동한 2 개의 O 원자에 의하여 정방정계-HfO₂의 계면에는 2 개의 O 공공이 생성된다. 정방정계-HfO₂의 구조에서, 생성된 O 공공에 의하여 Hf 원자와 O 원자의 화학정량비가 기존의 배율 (Hf:O = 1:2)과 다르게 변하게 된다. 또한 계면에 존재하는 다른 2 개의 O 원자 (O_{1b}, O_{1d})의 배위수는 2 개로 벌크 입방정계-HfO₂의 경우보다 작다. 따라서 모델 A2는 계면에 위치한 Si-O-Si 결합에 의해 정방정계-HfO₂ 구조에 두 개의 O 공공이 생성되어 에너지 관점에서 불안정한 것으로 판단된다. 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (004)_{3/4} 초격자구조 (모델 A4)에서 계면에 위치한 2 개의 O 원자 (O_{1a}, O_{1c})는 Si (004)_{3/4} 초격자구조의 계면에 위치한 2 개의 Si 원자 (Si_{-1a}, Si_{-1c})를 향하여 이동한다 (Fig. 4 (b)). 이는 계면에 위치한 O_{1a}와 O_{1c} 원자와 Si_{-1a}와 Si_{-1c} 원자의 배위수가 3으로 접합되기 전의 배위수 (2)보다 크므로, O 원자가 이동한 것으로 판단된다. O_{1b}와 O_{1d} 원자는 a와 b 축으로 같은 위치에 존재하는 Si 원자가 계면 근처에 존재하지 않기 때문에 Si (004)_{3/4}의 계면을 향하여 이동하지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 5는 모델 A2와 A4의 전하 밀도를 보여주는 것으로, visualization for electronic and structural analysis (VESTA) tool이 사용되었다 [29]. 사용된 isosurface level은 0.063이다. Isosurface level은 a_0^3 (a_0 = Bohr radius) 부피당 전하의 양을 의미한다. 모델 A4에서, 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (004)_{3/4} 초격자구조의 계면에 존재하는 2

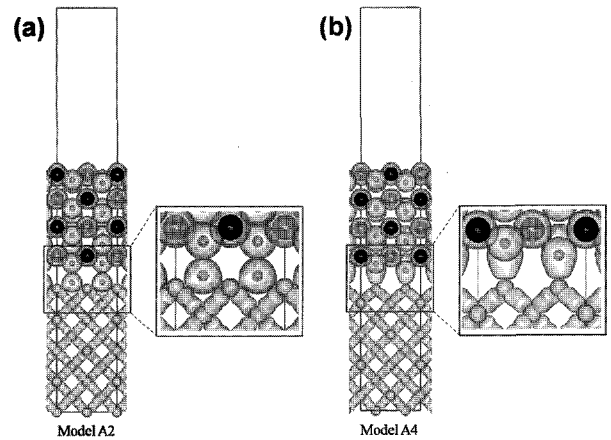


Figure 5. The charge densities of (a) tetragonal-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (002) (model A2) and (b) tetragonal-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (004)_{3/4} (model A4) along [100] direction.

개의 Si 원자 쪽으로 O_{1a}와 O_{1c} 원자의 전자가 향하는 것을 알 수 있다. 이는 O_{1a}와 O_{1c} 원자의 배위수가 3이라는 것을 입증한다. 에너지 관점에서 가장 불안정한 모델 A2인 경우, Si (002)의 계면에 위치한 Si 원자와 2 개의 O 원자 (O_{1a}, O_{1c})가 c 축의 아래로 이동하여 Si-O-Si 결합을 하는 것을 전하 분포를 통하여 알 수 있다. 또한, O_{1b}와 O_{1d} 원자는 주변에 위치한 2 개의 Hf 원자에 의하여 O 원자의 배위수가 2가 되는 것도 전하 분포를 통하여 알 수 있다.

IV. 결론

입방정계-HfO₂ 구조는 Si 기판과 에피택시 접합이 되기 위하여 c 축의 길이는 2 % 감소한 정방정계 구조가 되었다. 정방정계-HfO₂/Si 초격자구조에서 각각의 말단층의 종류에 따라서 8 개의 모델이 생성된다. 생성된 8 개의 모델 중에서 모델 A1-4는 모델 B1-4와 동일한 구조를 갖게 된다. 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (004)_{3/4} 초격자구조 (모델 A4)가 에너지 관점에서 가장 안정하였으며, 이 때 두 초격자구조 사이의 계면 두께는 1.62 Å이다. 모델 A4에서, Si-O 결합 거리가 1.62 Å으로 silica의 경우와 유사하고, 계면에 존재하는 2 개의 O 원자와 Si 원자의 배위수가 3으로 에너지 관점에서 서로 이득을 주어 안정한 구조를 이룬다고 판단된다. 에너지 관점에서 가장 불안정한 구조는 정방정계-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (002) 초격자구조 (모델 A2)이며, 두 초격자구조 사이의 계면 두께는 2.27 Å으로 8 개의 모델 중

에서 가장 두꺼웠다. 이는 계면에 위치한 2 개의 O 원자가 Si 기판의 Si 원자 근처로 이동하여 Si-O-Si 결합을 하고, Si-O-Si 결합에 의하여 정방정계-HfO₂의 계면에 O 공공이 생성되어 에너지 관점에서 불안정한 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] A. Kerber, E. Cartier, L. Pantisano, R. Degraewve, T. Kauerauf, Y. Kim, A. Hou, G. Groeseneken, H. E. Maes, and U. Schwalke, *IEEE Electron Device Lett.* **24**, 87 (2003).
- [2] G. D. Wilk and D. A. Muller, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3984 (2003).
- [3] S. Zafer, A. Kumer, E. Gusev, and E. Cartier, *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.* **5**, 45 (2005).
- [4] D. Lim and R. Haight, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 201 (2005).
- [5] H. Jin, H.J. Kang, and M.-H. Cho, *한국진공학회:학술대회논문집* **31**, 138 (2006).
- [6] 김석환, 백재윤, 김민국, 박호영, 안종렬, 박종윤, 김윤수, 황한나, 황찬국, 안기석, *한국진공학회:학술대회논문집* **30**, 65 (2006).
- [7] R. Ruh and P. W. R. Corfield, *L. Am. Ceram. Soc.* **53**, 126 (1970).
- [8] R. M. Wallace and G. D. Wilk, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **28**, 231 (2003).
- [9] J. Roberston, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 327 (2006).
- [10] N. Miyata, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 102903 (2006).
- [11] D. Y. Cho, K. S. Park, B. H. Choi, S. J. Oh, Y. J. Chang, D. H. Kim, T. W. Noh, R. Jung, J. C. Lee, and S. D. Bu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 193502 (2006).
- [12] X. Y. Qiu, H. W. Liu, F. Fang, M. J. Ha, and J. M. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072906 (2006).
- [13] H. S. Baik, M. Kim, G.-S. Park, S. A. Song, M. Varela, A. Franceschetti, S. T. Pantelides, and S. J. Pennycook, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 672 (2004).
- [14] Y. Y. Lebedinskii, A. Zenkevich, E. P. Gusev, and M. Gribelyuk, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 191904 (2005).
- [15] C. M. Perkins, B. B. Triplett, P. C. McIntyre, K. C. Saraswat, and E. Shero, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1417 (2002).
- [16] S. Ferrari and G. Scarel, *J. Appl. Phys.* **96**, 144 (2004).
- [17] E. Ryshkewitch and D. W. Richerson, *Oxide Ceramics: Physical Chemistry and Technology*, (Academic Press, 1985), 471.
- [18] J. Wang, H. P. Li, and R. Stevens, *J. Mater. Sci.* **27**, 5397 (1992).
- [19] V. B. Glushkova and M. V. Kravchinskaya, *Ceram. Int.* **11**, 56 (1985).
- [20] C. Tang, B. Tuttle, and R. Ramprasad, *Phys. Rev. B* **76**, 073306 (2007).
- [21] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993); G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [22] G. Kresse and J. Furthüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [23] G. Kresse and J. Furthüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [24] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [25] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, R7892 (1990).
- [26] D. M. Wood and A. Zunger, *J. Phys. A* **18**, 1343 (1985).
- [27] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980).
- [28] E. Wiberg and A. F. Holleman, *Inorganic Chemistry*, (Elsevier, 2001), 857.
- [29] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653 (2008).

Structural Study of Interface Layers in Tetragonal-HfO₂/Si using Density Functional Theory

D. H. Kim^a, H. I. Seo^b, and Y. C. Kim^{a*}

^a*Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education, Chonan 330-708*

^b*School of Information Technology, Korea University of Technology and Education, Chonan 330-708*

(Received October 14, 2008, Revised December 1, 2008, Accepted January 13, 2009)

We calculated tetragonal-HfO₂/Si superstructures using density functional theory. When *a* and *b*-axes of cubic-HfO₂ were increased to be matched with those of Si for epitaxy contact, *c*-axis was decreased by 2 %. Eight models of interface layers were produced by choosing different terminating layers of tetragonal-HfO₂ and Si substrate at the interface. It was found that tetragonal-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (004)_{3/4} superstructure was the most favorable and tetragonal-HfO₂/Si (004)_{1/4}/Si (002) superstructure was the most unfavorable. In tetragonal-HfO₂ (004)_{1/4}/Si (002) superstructure, there were two oxygen vacancies in tetragonal-HfO₂ as two oxygen atoms were moved to Si substrate located at the interface.

Keywords : DFT calculation, Cubic-HfO₂, Tetragonal-HfO₂, Interface layer

* [E-mail] yckim@kut.ac.kr